

Untersuchungen der Mikromorphologie zweiphasiger Produkte von strukturgelenkten Reaktionen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
OLAF MARKS
aus Zug/ZG

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J.R. Günter

Zürich 1988
Zentralstelle der Studentenschaft



Untersuchungen der Mikromorphologie zweiphasiger Produkte von strukturgelenkten Reaktionen

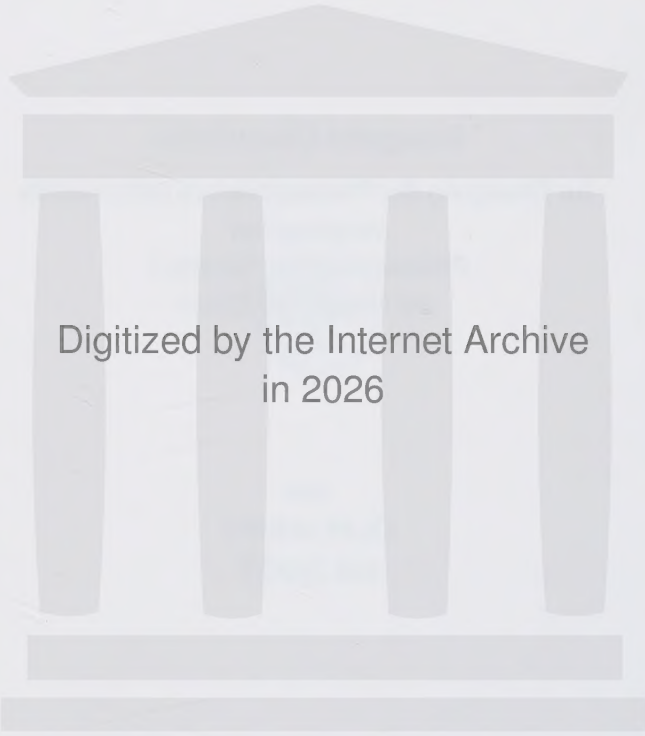
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
OLAF MARKS
aus Zug/ZG

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J.R. Günter

Zürich 1988
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Un beau désordre est un effet de l'art

Boileau

Herrn Prof.J.R.Günter danke ich herzlich für die Unterstützung, die er mir bei der Lösung von Problemen theoretischer und praktischer Art zukommen liess.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Dr.F.Hofer vom Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der Technischen Universität Graz für die Hilfe bei der Ausführung der EELS- und EDX-Untersuchungen.

Im weiteren möchte ich Frau A.Scherrer danken, die mit grosser Geduld die fotografischen Arbeiten ausführte.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald, sowie allen Kollegen und Kolleginnen bedanken, die mir mit Rat und Tat behilflich waren, diese Arbeit zu vollenden.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einführung	5
Festkörperchemie	5
Strukturgelenkte Reaktionen	7
Mikromorphologie	10
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie (HREM)	12
Ziel der Arbeit und Wahl der Systeme	16
Apparatives	17
Thermogravimetrie	17
Röntgenbeugung an Pulvern	19
Einkristall-Röntgenbeugung	19
Elektronenmikroskopie	20
Transmissions-Elektronenmikroskopie	20
EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays)	22
EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) und	
ELNES (Energy Loss Near-Edge Structure)	22
Bildauswertung und Bildsimulation	23
Optisches Laser-Diffraktometer	23
Computersimulation von HREM-Bildern	25
Teil 1:	
Mikromorphologie der Produkte der thermischen Zersetzung	
von CuCrO_4	27
Einführung und Problemstellung	27
Thermische Zersetzung von CuCrO_4	29

Strukturelle Daten	30
CuCrO_4	30
CuCr_2O_4	31
CuO	32
CuCrO_2	33
Präparatives	34
CuCrO_4 , Kupfer(II)chromat	34
CuCrO_4 - Einkristalle	34
CuCrO_4 - Pulver für die Elektronenmikroskopie	36
CuCr_2O_4 , Kupfer(II)chromit	37
CuCr_2O_4 - Einkristalle	37
CuCr_2O_4 - Pulver für die Elektronenmikroskopie	37
CuO , Kupfer(II)oxid	39
CuCrO_2 , Kupfer(I)chromit	40
CuCrO_2 - Einkristalle	40
CuCrO_2 - Pulver für die Elektronenmikroskopie	41
Resultatübersicht	42
Thermogravimetrie	42
Röntgenbeugung an Pulvern	46
Einkristall-Röntgenbeugung	48
Zersetzung von CuCrO_4 zu CuCr_2O_4 und CuO	48
Vollständige thermische Zersetzung von CuCrO_4 zu CuCrO_2	54
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie	59
Feinbereichs-Elektronenbeugung	60
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie an CuCrO_4	61

Im Elektronenstrahl teilweise zersetztes	
CuCrO_4	66
Thermisch zersetztes CuCrO_4	71
Feinbereichs-Elektronenbeugung am	
zweiphasigen Zwischenprodukt	
CuCr_2O_4 und CuO	71
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie am	
zweiphasigen Zwischenprodukt	
CuCr_2O_4 und CuO	72
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie an	
CuCrO_2	83
Zusammenfassung der Resultate	87

Teil 2:

Mikromorphologie der Produkte aus der Reaktion

von Ba_2TiO_4 mit CO_2	91
Einführung und Problemstellung	91
Strukturelle Daten	94
Ba_2TiO_4 , monoklin	94
Ba_2TiO_4 , orthorhombisch	95
BaTiO_3	98
BaCO_3	99
Präparatives	101
Ba_2TiO_4 - Einkristalle	101
Ba_2TiO_4 - Pulver für die Elektronenmikroskopie	102

Resultatübersicht	105
Thermogravimetrie	105
Röntgenbeugung an Pulvern	108
Einkristall - Röntgenbeugung	110
EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) und	
ELNES (Energy Loss Near-Edge Structure)	119
Einführung	119
Ergebnisse	120
EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays)	126
Einführung	126
Ergebnisse	128
Versuche zur Quantifizierung der EDX-	
Untersuchungen	137
Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie (HREM)	141
HREM an Ba_2TiO_4	141
HREM an $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$ aus der Reaktion	
von Ba_2TiO_4 mit CO_2	149
Zusammenfassung der Resultate	171
 Vergleiche zwischen Teil 1 und Teil 2	 175
Unterschiede und Gemeinsamkeiten der behandelten Systeme	175
Schlussfolgerungen	177
Ausblick	179
Abkürzungsverzeichnis	181
Verzeichnis der Abbildungen im Text	182
Literaturverzeichnis	187

EinführungFestkörperchemie

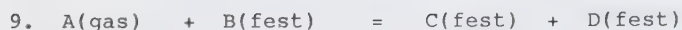
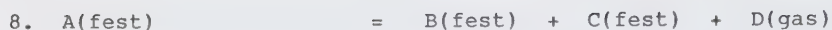
Die anorganische Festkörperchemie ist eine Forschungsrichtung, die sich erst während der letzten 50 - 100 Jahre entwickelt hat (1,2,3). Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von C.Tubandt (4), W.Spring (5,6), G.Tammann (7,8), J.A.Hedvall (9,10,11,12,13), W.Jander (14,15) und J.Frenkel (16) fanden C.Wagner (17,18,19,20, 21,22) und W.Schottky (23,24,25,26) gemeinsam den grundlegenden Schlüssel zum Verständnis von Elementarprozessen in Festkörpern, indem sie als Notwendigkeit für den Stofftransport in Kristallen das Vorhandensein von Leerstellen und Atomen auf Zwischengitterplätzen nachwiesen.

Als grundsätzliche Möglichkeiten für Festkörperreaktionen gibt K.Hauffe (1) die folgenden Reaktionstypen an:

1. $A(\text{fest}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest})$
2. $A(\text{flüssig}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest})$
3. $A(\text{gas}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest})$
4. $A(\text{fest}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest}) + D(\text{fest})$
5. $A(\text{fest}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest}) + D(\text{gas})$
6. $A(\text{gas}) + B(\text{fest}) = C(\text{fest}) + D(\text{gas})$
7. $A(\text{fest}) = C(\text{fest}) + D(\text{gas})$



wobei die beiden Reaktionsarten, die in dieser Arbeit untersucht werden:



Spezialfälle der Typen 7 bzw. 3 darstellen.

Ein grosser Teil der von J.A.Hedvall, W.Jander und G.Tammann untersuchten Reaktionen gehört den Gruppen 3, 6 und 7 an, bei welchen der Materialtransport nicht nur durch Diffusion im kompakten Gitter, sondern vor allem auch über Phasengrenzen erfolgen kann.

Für den Fall kristalliner Festkörper, der weitaus am häufigsten auftritt, ist es naheliegend, dass deren Kristallstruktur zumindest einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat, falls sie diesen nicht überhaupt kontrolliert.

Strukturgelenkte Reaktionen

Bei zahlreichen Reaktionen fester Stoffe spielen topotaktische, das heisst strukturgelenkte, Prozesse eine grosse Rolle. Durch die Erforschung derartiger Vorgänge können wichtige Erkenntnisse über die gegenseitigen Strukturbeziehungen der Gitter und daraus über den Reaktionsverlauf gewonnen werden. In gewissen Fällen kann es auch gelingen, neue Modifikationen eines Stoffes herzustellen oder strukturelle Aussagen über Phasen zu machen, die nur feinteilig hergestellt werden können.

Der Begriff der Topotaxie wurde von H.R.Oswald und J.R.Günter (27), basierend auf zahlreichen Resultaten eigener Arbeiten und aus der Literatur, wie folgt definiert:

"Ein Prozess wird topotaktisch genannt, falls das feste Produkt einer chemischen Reaktion oder einer Phasenumwandlung in einer oder mehreren kristallographisch gleichwertigen Orientierungen zum festen Edukt entsteht, und die Reaktion das gesamte Volumen des Eduktkristalls erfassen kann. Falls eine Reaktion zu einem Produkt führt, das in mehreren nicht gleichwertigen Orientierungen zum Edukt vorliegt, kann sie als Summe mehrerer gleichzeitig ablaufender topotaktischer Umsetzungen betrachtet werden."

Die bei Reaktionen fester Körper ebenfalls häufig vorkommende Erscheinung der Epitaxie kann als "orientiertes Aufwachsen von Kristallen auf Oberflächen anderer Kristalle" definiert werden (28,29).

Es wird angenommen, dass das Auftreten der Topotaxie primär als Folge einer orientierten Keimbildung der entstehenden Kristallart im Gitter des Edukts zu deuten ist. Damit eine bestimmte Keimorientierung bevorzugt auftreten kann, muss sie gegenüber der statistischen energetisch begünstigt sein, was durch die Erhaltung gewisser unveränderter oder nur leicht modifizierter Teil-Strukturen des Edukts im Keim der neuen Phase möglich ist. Dabei wird häufig beobachtet, dass eine minimale Anzahl von starken Bindungen gebrochen wird, und dass die Verschiebungen der Atome, die im Gitter verbleiben, möglichst kurz gehalten werden.

Eine epitaktische Keimbildung kann jedoch ebenfalls zu einer Vorzugsorientierung des Reaktionsproduktes führen.

Diese Voraussetzungen ergeben folgende Einteilung (30,31,32):

- Dreidimensionale Strukturelemente bleiben bei der Reaktion erhalten (Gerüste; dichteste Packungen, z.B. von Anionen).
- Zweidimensionale Strukturelemente bleiben bei der Reaktion erhalten (Schichten).
- Eindimensionale Strukturelemente bleiben bei der Reaktion erhalten (Ketten).

- Es bleiben keine Strukturelemente erhalten, dagegen kann der topotaktische Ablauf der Reaktion auf eine epitaktisch orientierte Keimbildung auf inneren Gitterebenen oder der Eduktoberfläche zurückgeführt werden.

Die einfachste Art einer topotaktischen Reaktion ist die Erhaltung dreidimensionaler Strukturelemente, von denen insbesondere dichteste Sauerstoffpackungen von grosser Bedeutung sind. Für Reaktionen, die unter Erhaltung des Sauerstoff-Teilgitters ablaufen, gibt es zahlreiche Beispiele aus dem Gebiet der Zersetzung von Hydroxiden oder Oxidhydroxiden (33,34,35,36,37,38,39,40), und aus der Oxidchemie (41,42,43,44,45).

Neben der Erhaltung von zweidimensionalen Strukturelementen (Schichten) (46,47,48,49,50) und eindimensionalen Strukturelementen (Ketten) (51,52,53,54,55,56,57,58) treten im Weiteren auch komplexere Fälle auf, bei denen trotz der Beobachtung eines topotaktischen Reaktionsverlaufs keine Strukturelemente offensichtlich erhalten bleiben, sondern ein tiefergreifender Umbau des Gitters erforderlich ist.

Mikromorphologie

Die zahlreichen bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen topotaktischer Reaktionen beschränken sich in der Regel darauf, die gegenseitige Orientierung der beteiligten Phasen aufgrund von Beugungsexperimenten mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen zu ermitteln. Auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften realer Reaktionsprodukte haben jedoch auch Teilchengrößen, -verteilungen und -aggregationen der einzelnen Komponenten erheblichen Einfluss. Diese Größen, welche auch wesentliche Informationen über den Reaktionsverlauf liefern können, und die hier unter dem Begriff der Mikromorphologie zusammengefasst sind, konnten mangels apparativer Möglichkeiten bis vor wenigen Jahren auch gar nicht in ihren Einzelheiten studiert werden. Frühere Ansätze mit geringer auflösenden Methoden, wie Abdrucktechniken für die Elektronenmikroskopie (59) oder Raster-Elektronenmikroskopie (60), existieren zwar; aber erst wenige Arbeiten, die auch diese Aspekte beinhalten, sind in den letzten Jahren mit Hilfe von hochauflösender Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie durchgeführt worden (61,62,63,64,65). Diese Arbeiten befassen sich jedoch mit verhältnismässig einfachen Modellsystemen, deren topotaktischer Charakter bereits früher beschrieben wurde, und die jeweils nur zu einer einzigen Produktphase führen. In der Praxis, beispielsweise für die heterogene Katalyse oder zur Herstellung von Werkstoffen wie Keramik, sind aber oft mehrphasige Systeme von Bedeutung. Für eine vollständige direkte Untersuchung der Mikromorphologie mehrphasiger Reaktionsprodukte kommt aufgrund der dafür benötigten Auflö-

sung nur die Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie in Frage, welche jedoch mit anderen Methoden zu kombinieren ist, um die Ergebnisse in einem weiteren Zusammenhang überblicken zu können. Erschwert werden die Untersuchungen der Mikromorphologie durch die starken Unterschiede in Grösse, Dicke und Verteilung der einzelnen Phasen innerhalb der Proben. Daher muss ein umfangreiches Datenmaterial auf seine Relevanz und Reproduzierbarkeit überprüft werden. Diese Probleme wurden in neuester Zeit im Hinblick auf die Charakterisierung heterogener Katalysatoren von Delannay (66) und Sanders (67,68) zusammenfassend beschrieben.

Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie (HREM)

Obwohl die Idee der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie auf das Jahr 1931 zurückgeht (69,70,71,72), konnte sie sich in Naturwissenschaften und Medizin nur langsam durchsetzen. Heute ist die Elektronenmikroskopie allerdings eine anerkannte Methode zur Aufklärung von Strukturen bis in atomare Dimensionen, da einerseits die elektronenmikroskopischen Abbildungen eine Auflösung im Bereich zwischenatomarer Abstände erreichen können, und andererseits im Elektronenmikroskop auch Feinbereichs-Elektronenbeugung (SAED) durchgeführt werden kann, welche kristallographische Informationen über kleinste, gleichzeitig abbildbare Objektbereiche liefert (73,74,75). Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Röntgenbeugung. Allerdings ist die Möglichkeit zur Objektbewegung im Elektronenmikroskop stark eingeschränkt und die Reflexintensitäten sind wesentlich schwieriger zu messen und auszuwerten, als dies bei der Röntgenbeugung der Fall ist. Erste direkte Abbildungen von Gitterebenen in Kristallstrukturen wurden durch Menter (76) vorerst aufgrund des Moirée-Effektes an überlagerten Kristalliten gewonnen, welche auch die Abbildung von Versetzungen erlauben. Der gleiche Autor (77) veröffentlichte als erster Gitterebenen-Abbildungen an Phtalocyaninen und an MoO_3 . Wesentliche Verbesserungen in der erreichbaren Auflösung erfolgten in den folgenden Jahren aufgrund erhöhter Beschleunigungsspannung (Verkürzung der Wellenlänge) und erheblich verbesserter Stabilisierung der Hochspannung (welche die chromatische Aberration der Linsen beeinflusst) sowie auch der Linsenströme (wodurch die Brennweiten konstant gehalten

werden können). Heutige Elektronenmikroskope arbeiten routinemäßig mit 200 bis 400 kV Beschleunigungsspannung und erreichen Auflösungen zwischen 0.15 und 0.25 nm. Vereinzelt ist es auch gelungen, isoliert vorliegende Schweratome auf einer amorphen Kohleunterlage abzubilden (78,79,80). Moderne Entwicklungen gehen in Richtung kontinuierlicher in situ Beobachtung dynamischer Vorgänge mit atomarer Auflösung, so beispielsweise von Korngrenzen- oder Versetzungs-Bewegungen, Sinterungen und Zersetzungen (81,82,83).

Beobachtungen eigentlicher chemischer Reaktionen im Elektronenmikroskop sind bisher noch sehr selten und beschränken sich auf einfache Modellsysteme (61,62,63,64,65). Für die in dieser Arbeit gestellte Aufgabe der Untersuchung von Reaktionen mit mehrphasigen Produkten, welche praxisnahen Vorgängen möglichst entsprechen sollen, sind die Methoden der dynamischen in situ Mikroskopie noch zu wenig weit entwickelt. Aber auch durch eine nur statische elektronenmikroskopische Untersuchung der mehrphasigen Produkte sollte ein Zugang zum Verständnis der Reaktionsmechanismen dieser Prozesse zu erreichen sein.

An Proben für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie werden folgende Anforderungen gestellt:

- Die Probe muss gegenüber dem Einfluss des Elektronenstrahls chemisch stabil sein. Dies ist bei oxidischen Objekten in der Regel der Fall.

- Um eine genügende Durchstrahlbarkeit zu gewährleisten, sollte die Probe in der Regel nicht dicker als ungefähr 100 nm sein. Für Höchstauflösungs-Untersuchungen reduziert sich dieser Wert wesentlich. Derartig geringe Probendicken sind in den meisten Fällen nur durch mechanisches Zerkleinern erreichbar. In dieser Arbeit wurde jedoch angestrebt, chemische Präparationsverfahren zu entwickeln, um direkt genügend feinteiliges Material synthetisieren zu können.
- Zur Herstellung interpretierbarer Hochauflösungsaufnahmen von Kristallstrukturen muss eine kristallographische Achse exakt parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet werden können. Dies bedingt den Einsatz eines Goniometer-Probenhalters. Liegen im Präparat mehrere Phasen nebeneinander vor, ist es dagegen kaum je möglich, alle in eine optimale Lage zu bringen (falls sie nicht durch streng ebene, genau definierte Grenzflächen voneinander getrennt sind). Diese Einschränkung, die bewirkt, dass in der Regel nur eine Phase optimale Auflösung zeigt, während in den anderen im besten Fall eine Ebenenschar abgebildet werden kann, erschwert oder verunmöglicht oft sogar die Zuordnung von Objektbereichen zu einer bestimmten Verbindung. Andererseits bieten bei dieser Zuordnung die optische Diffraktion an elektronenmikroskopischen Photo-Negativen und die rechnerische Bildsimulation unentbehrliche Hilfen.
- Kristallformen und chemisches Reaktionsverhalten des im Elektronenmikroskop untersuchten feinteiligen Materials sollten mit den Eigenschaften von größerem Material und von Einkristallen vergleichbar sein oder gar übereinstimmen, damit die Elektronenmikroskopie mit anderen Untersuchungsmethoden kombiniert werden kann. Mechanisches Zerkleinern erzeugt aber in vielen Fällen

dermassen starke Gitterbaufehler, dass dadurch das Reaktionsverhalten stark verändert wird. Zudem geht beim Zerkleinern meist auch die charakteristische Kristallform verloren. Deshalb ist es anzustreben, die Präparate genügend mikrokristallin zu synthetisieren, um eine Zerkleinerung vermeiden zu können.

Ziel der Arbeit und Wahl der Systeme

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgewählte Reaktionen mit mehrphasigen festen Produkten zu untersuchen und die Mikromorphologie dieser Produkte mit Hilfe der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie möglichst vollständig zu beschreiben. Aus den wesentlich feineren Details derartiger Arbeiten im Vergleich zu früheren Untersuchungen sollen Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen gezogen werden. An die zu untersuchenden Reaktionen werden folgende Bedingungen gestellt:

Die Edukte sollen reine und gut charakterisierbare Substanzen und nicht etwa technische Gemische sein. Dennoch soll es sich um praxisnahe Prozesse handeln, die entweder im Hinblick auf heterogene Katalyse oder Werkstoff-Herstellung relevant sind. Sie sollen möglichst verschiedenen Reaktionstypen nach Hauffe (vergl. Seite 5) angehören.

Zwei Reaktionen, die diesen Anforderungen entsprechen, wurden schliesslich ausgewählt:

1. Die thermische Zersetzung von CuCrO_4 , deren Produkte als sogenannte Adkins-Katalysatoren seit langem praktisch eingesetzt werden (84,85), und
2. Die Umsetzung von Ba_2TiO_4 mit CO_2 zu BaTiO_3 und BaCO_3 , welche bei der Herstellung von perowskitischen Keramiken als Nebenprozess eine Rolle spielt (86,87).

Eingehendere Beschreibungen der beiden Reaktionen folgen in den Einleitungen zu den Teilen 1 bzw. 2 dieser Arbeit.

Apparatives

Thermogravimetrie

Um eine thermisch induzierte Reaktion reproduzierbar durchführen zu können, ist es notwendig die Reaktionsbedingungen möglichst genau zu kontrollieren (88,89,90):

- Atmosphäre:

Eine kontrollierte und reproduzierbare Atmosphäre verhindert unerwünschte oder unerwartete Nebenreaktionen.

- Gewicht:

Durch eine genaue Gewichtsregistrierung kann der Reaktionsumsatz bestimmt werden, wodurch verhindert wird, dass die Reaktion zu früh oder zu spät abgebrochen wird.

- Temperatur:

Die exakte Temperaturkontrolle ermöglicht es, die Reaktion reproduzierbar ablaufen zu lassen.

Zur Einhaltung dieser Bedingungen sind Thermowaagen besonders geeignet.

Aussagen über Kinetik und vor allem Mechanistik ausschliesslich aus nichtisothermen thermogravimetrischen Messungen sind allerdings mit grossem Vorbehalt zu betrachten, wie vor allem neuere Arbeiten zeigen (91,92,93,94,95,96).

Als Thermowaagen wurden verwendet:

- Für kleinere Ansätze (bis ca. 30 mg): Perkin Elmer TGS - 2,
- Für grössere Ansätze (bis ca. 500 mg): Mettler TA - 1,
- Für Reaktionen bei Temperaturen über 1000°C: Mettler TA2000C.

In diesen können die Proben unter kontrollierten Bedingungen (Gasatmosphäre und -durchfluss, Druck, Aufheizrate) erhitzt und abgekühlt werden, wobei die Gewichtsveränderung kontinuierlich registriert wird.

Röntgenbeugung an Pulvern

Die Reinheit und Identität der pulverförmigen Edukte und Produkte wurde mittels Pulver-Röntgenbeugung untersucht.

Dazu wurde eine Guinier-IV-Kamera FR 552 der Firma Nonius, Delft/NL, mit monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung (Johansson - Monochromator), verwendet.

Einkristall-Röntgenbeugung

Die Bestimmungen der Elementarzellen und die röntgenographischen Topotaxieuntersuchungen wurden mittels der Präzessions-Methode nach Bürger durchgeführt, da die so erhaltenen Resultate direkt mit denjenigen der Elektronenbeugungen vergleichbar sind (unverzerrte Schnitte durch das reziproke Gitter).

Dabei wurden Kameras der Firmen

Nonius, Delft/NL und

Stoe & Cie, Darmstadt/D

verwendet.

Alle Aufnahmen wurden mit Zr-gefilteter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

Elektronenmikroskopie

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Für alle transmissions-elektronenmikroskopischen Arbeiten wurde ein Gerät JEOL JEM-200 CX der Firma Japan Electron Optics Laboratories Ltd, Tokyo/Japan, verwendet, welches die folgenden Spezifikationen erfüllt:

Garantierte Auflösung:

Gitterebenen: 0.14 nm (Gold (220))

Punkt zu Punkt: - 0.20 nm (Gold (200) gekreuzt)

- 0.35 nm (Amorphe Kohlefolie)

Beschleunigungsspannung:

80, 100, 120, 160, 200 kV. In der vorliegenden Arbeit wurde in der Regel mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gearbeitet.

Sphärische Aberrationskonstante: $C_s = 1.2 \text{ mm}$

Speziell für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie ist das Gerät wie folgt ausgerüstet:

- Objektktraumkühlung mit flüssigem Stickstoff
- Bildverstärker (Siemens M3 1304 - D1000), ausgerüstet mit EIC - Röhre (Electron Induced Conductivity)
- Top-entry-Probenhalter mit Doppelkipp-Goniometer, dessen maximaler Kippwinkel je 7° um zwei Achsen beträgt
- Ultrahigh resolution polepiece (UHP) (Objektivpolschuh)

Als Filmmaterialien (Planfilme) wurden verwendet:

- Kodak SO 163 und
- Kodak 4489

Für die elektronenmikroskopische Präparation wurden die Proben jeweils in Wasser oder Ethanol aufgeschlämmt und mit Hilfe von Ultraschall (1 MHz) suspendiert. Anschliessend wurde ein Tropfen dieser Suspension auf ein EM - Trägernetzchen aus Kupfer mit Nitrocellulose-verstärkter Kohle-Lochfolie aufgebracht und an Luft oder im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays)

Die EDX - Untersuchungen wurden mittels eines Detektors der Firma EDAX International Inc., Prairie View, Illinois, USA, auf einem TEM Philips EM420 mit STEM - Zusatz (Philips, Eindhoven, NL) am Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der Technischen Universität Graz durchgeführt.

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) undELNES (Energy Loss Near-Edge Structure)

Die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie wurde mit einem Spektrometer GATAN 607 der Firma Gatan Inc., Pleasanton, California, USA, durchgeführt, welches am TEM Philips EM420 mit STEM - Zusatz angeschlossen ist. (Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der Technischen Universität Graz).

Bildauswertung und Bildsimulation

Für Bildauswertung und -simulation wurden im Laufe der Dissertation die folgenden Einrichtungen aufgebaut:

a) Optisches Laser-Diffraktometer

Es wurde eine optische Bank für die Beugung an hochauflösungselektronenmikroskopischen Negativen nach Angaben in (97,74) konstruiert. (Aufbau siehe Abb.1)

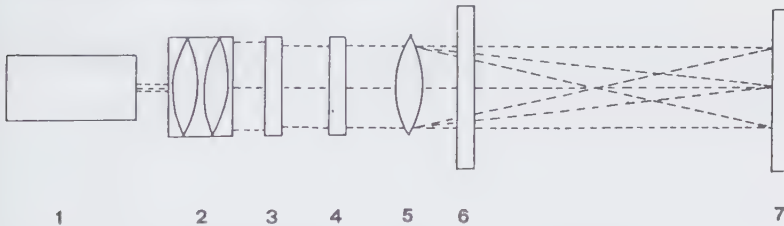


Abb.1: Aufbau des optischen Laser-Diffraktometers.

- 1 He-Ne-Laser mit 2 mW Leistung
- 2 Strahlaufweitung (25 x) (Spindler & Hoyer, Göttingen, D)
- 3 Fotoverschluss (Ringverschluss, Compur)
(Verschlusszeiten: 1/125 - 1 Sekunde, B, T)
- 4 Ringblende (0 - 15 mm Durchmesser)
- 5 Fokussierende Linse ($f = 1185 \text{ mm}$)
- 6 Negativhalter für Negative 6x9 cm, horizontal und vertikal verschiebbar
- 7 Filmhalter (Aufnahmematerial: Polaroid Typ 665, mit Negativ), bzw. Mattscheibenhalter.

Zweck der optischen Diffraktion ist es, Beugungsinformationen von Probenstellen zu erhalten, die für die Feinbereichs-Elektronenbeugung (SAED) zu klein sind. Die Beugung des Laserstrahls erfolgt in diesen Fällen an der periodischen Gitterebenenabbildung auf den hochauflösungs-elektronenmikroskopischen Negativen. Die Reflexlagen, nicht aber die Intensitäten, auf solchen Diagrammen entsprechen bis auf einen linearen Faktor denjenigen der Feinbereichs-Elektronenbeugung. Auf diese Art können Bereiche mit Durchmessern von nur 10 - 20 nm noch zur Beugung herangezogen werden. Neben derartigen strukturellen Daten können mittels optischer Beugung an Bildern der amorphen Kohleträgerfolie auch Informationen über Proben-Drift oder Astigmatismus im Elektronenmikroskop gewonnen werden.

b) Computer-Simulation von HREM - Bildern

Um einer bestimmten Phase Abbildungen eindeutig zuordnen zu können, ist es notwendig, diese zu simulieren, sodass das beobachtete Bild mit einem theoretisch berechneten rauschfreien Bild verglichen werden kann (98). Die dazu benötigten mathematischen Grundlagen wurden von verschiedenen Autoren beschrieben (99,100) und von Carr und Chambers (101) zusammengefasst.

Für die Bildsimulation in der vorliegenden Arbeit wurde das "EMS"-Programmpaket von P.A.Stadelmann, EPF Lausanne (102) verwendet.

Die Programme wurden auf einem IBM AT - kompatiblen Computer (Super + AT-20 Color EGA) mit Mathematik - Coprozessor 80287-8, EGA - Farbgrafikkarte, 1.2 MB Floppydrive, 20 MB Harddisk und Farbmonitor eingesetzt. Die Registrierung der Resultate erfolgte auf einem Riteman 15 - Matrixdrucker mit 9 x 9 Matrix oder, für bessere Bildqualität bei den simulierten Bildern, photographisch mittels 35 mm - Kleinbildkamera direkt ab Bildschirm.

Das Programmsystem erlaubt unter anderem:

- Beugungen zu simulieren
- Winkel und Abstände von Gitterpunkten zu berechnen
- Amplitude und Phase gebeugter Strahlen zu zeichnen
- Perspektivische Ansichten von Kristall-Strukturen zu konstruieren

- Bildberechnungen von HREM - Bildern aufgrund von Multislice - Rechnungen (103,104,105) oder mit der Methode der Blochwellen (106)
- Pulverbeugungsdiagramme zu berechnen
- Stereographische Projektionen zu zeichnen
- Kontrast-Transferfunktionen zu berechnen und darzustellen
- Bilder zu addieren oder zu subtrahieren
- Dynamische Wellenfunktionen zu berechnen
- zahlreiche weitere Spezialanwendungen, wie z.B. die Berechnung von Kikuchi - Beugungen.

Zur rechnerischen Simulation von Bildern muss die Kristallstruktur der abgebildeten Phase vollständig bekannt sein.

Zum genauen Angleich an die HREM - Aufnahmen können in der Bildsimulation folgende Parameter variiert werden:

- Probendicke
- Defokus
- C_s (Sphärische Aberrationskonstante)
- Durchmesser der Objektiveblende (bzw. Anzahl der gebeugten Strahlen zum Bildaufbau)
- Strahldivergenz
- Zentrierung der Beugung
- Zentrierung der Objektiveblende
- Anzahl der Schnitte durch die Elementarzelle

Teil 1:Mikromorphologie der Produkte der thermischen Zersetzung von CuCrO_4 Einführung und Problemstellung

Die thermische Zersetzung von CuCrO_4 ist eine gut untersuchte Reaktion, da CuCrO_4 bei der Herstellung von Cu/Cr-Oxid-Katalysatoren häufig als Edukt oder Zwischenprodukt eingesetzt wird. Sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der dabei auftretenden Verbindungen wurden daher eingehend mit thermoanalytischen (107,108,109,110,111) und spektroskopischen (112,113) Methoden untersucht.

Die Struktur von CuCrO_4 wurde zuerst von K.Brandt (114) in Analogie zu CrVO_4 aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern abgeleitet, und später von N.Seferiadis aus Einkristallmessungen verfeinert (115). Um jedoch über den Mechanismus der thermischen Zersetzung von CuCrO_4 genauere Aussagen machen zu können, muss sowohl die Morphologie als auch die Verteilung der einzelnen Phasen im mikroskopischen Bereich untersucht werden, wozu die hochauflösende Elektronenmikroskopie das geeignete Hilfsmittel darstellt.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit den katalytischen Eigenschaften der Zersetzungsprodukte. Aus diesen geht hervor, dass sowohl die reinen Cu/Cr-Oxide als auch deren Gemische als Reduktions-/Oxidationskatalysatoren, z.B. für die heterogene Hydrierung von verschiedenen organischen Materialien und zur Tieftemperaturautoxidation von CO, in der Praxis eingesetzt werden

(84,108,116,117,118).

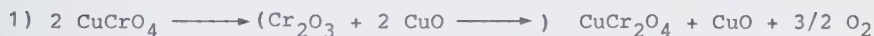
So ist heute bekannt, dass die Cu/Cr-Katalysatoren (oder "Adkins-Katalysatoren" (85,119)) aus CuCr_2O_4 und CuO bestehen. Die Eigenschaften dieser Katalysatoren können sowohl durch unterschiedliche Cu:Cr-Verhältnisse als auch durch Variation der Herstellungsbedingungen oder Vorbehandlungen den spezifischen Bedürfnissen angepasst werden. Als Precursor werden verschiedene Komplexverbindungen eingesetzt, welche sich sowohl durch die Art der Liganden, als auch im Cu:Cr - Verhältnis unterscheiden können. Bei der Zersetzung dieser Precursor tritt meist CuCrO_4 als Zwischenprodukt auf (120,121,122,123,124,125). Zur Aktivierung der Katalysatoren werden diese mit H_2 reduziert, wobei fein verteiltes Cu^0 entsteht (126). Dieses metallische Kupfer ist entweder in eine Matrix von CuCrO_2 (127) oder CuCr_2O_4 (128) eingelagert, was durch die Reduktionsbedingungen gesteuert werden kann.

Je kleiner die CuO-Einschlüsse im noch nicht aktivierten Katalysator sind, desto leichter lassen sich diese zu metallischem Kupfer reduzieren, dessen Grösse und Verteilung ausschlaggebend für die katalytische Aktivität sein soll. Die Ausdehnung der CuO-Einschlüsse kann durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen variiert werden.

Topotaxiebeziehungen und Angaben über die Teilchengrössen der Produkte und die Art ihrer Verwachsungen sind bisher noch nicht beschrieben worden, obwohl gerade die Kenntnis dieser Eigenschaften für die Erklärung der katalytischen Aktivität der Cu/Cr - Katalysatoren wesentlich ist.

Thermische Zersetzung von CuCrO_4

CuCrO_4 reagiert beim Erhitzen unter Stickstoff in einem ersten Schritt oberhalb ca. 500°C unter Sauerstoffabspaltung zu CuCr_2O_4 + CuO . Dabei soll aufgrund von ESR - Messungen (113) als Zwischenprodukt ein Gemisch von Cr_2O_3 und CuO auftreten, was sich aber in der vorliegenden Arbeit weder mit Röntgenbeugung noch mit HREM bestätigen liess:

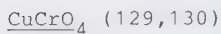


Im zweiten Schritt reagieren CuCr_2O_4 + CuO in Stickstoff oberhalb ca. 750°C unter erneuter Sauerstoffabgabe reversibel weiter zu CuCrO_2 :



Strukturelle Daten

Für die Auswertung der Röntgenbeugungen und Bildsimulationen wurden folgende Strukturdaten verwendet:



Orthorhombisch, Raumgruppe Cmcm

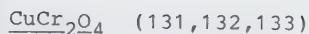
$a = 0.5433 \text{ nm}$, $b = 0.8968 \text{ nm}$, $c = 0.5890 \text{ nm}$

$V = 0.2870 \text{ nm}^3$, $Z = 4$

Die Struktur ist aus kantenverknüpften, tetragonal elongierten CuO_6 -Oktaedern aufgebaut, welche über leicht deformierte CrO_4 -Tetraeder verbunden sind. Die Sauerstoffionen bilden ein leicht verzerrtes kubisch nahezu dichtest gepacktes Teilgitter. Die Oxidationszahlen betragen +II für Kupfer und +VI für Chrom.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Cu	0	0	0
Cr	0	0.3705	1/4
O(1)	0	0.2669	0.0292
O(2)	0.2371	-0.0205	1/4



Tetragonal, Raumgruppe I-42d

$a = 0.604 \text{ nm}$, $c = 0.778 \text{ nm}$, $c/a = 0.912$

$V = 0.2838 \text{ nm}^3$, $Z = 4$

Die Struktur wird als deformierter Spinell beschrieben, welcher aus einem kubisch dichtest gepackten Sauerstoffgitter mit Cr in kantenverknüpften Oktaedern und Cu in den Tetraederlücken aufgebaut ist, wobei die tetraedrische Sauerstoffumgebung um die Kupferatome in Richtung quadratisch planar verzerrt ist. Die Oxidationszahlen betragen +II für Kupfer und +III für Chrom.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Cu	0	0	0
Cr	0.525	1/4	1/8
O	0.280	0.0285	0.120

CuO (134,135)

Monoklin, Raumgruppe $C2/c$

$a = 0.46837 \text{ nm}$, $b = 0.34226 \text{ nm}$, $c = 0.51288 \text{ nm}$, $\beta = 99.54^\circ$

$V = 0.08108 \text{ nm}^3$, $Z = 4$

Die Struktur ist aus gekreuzten Bändern von quadratisch planar koordinierten Cu(II) - Ionen aufgebaut.

Das Sauerstoffteilgitter kann hier nicht mehr als dichteste Packung beschrieben werden.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Cu	1/4	1/4	0
O	0	0.4184	1/4

CuCrO₂ (121,136)

Rhomboedrisch, Raumgruppe R-3m

Primitive rhomboedrische Zelle:

$$a = 0.5951 \text{ nm}, \alpha = 28.93^\circ$$

$$V = 0.0437 \text{ nm}^3, Z = 1$$

Hexagonale Aufstellung:

$$a = 0.29747 \text{ nm}, c = 1.71015 \text{ nm}$$

$$V = 0.1310 \text{ nm}^3, Z = 3$$

Die Struktur kann als Schichtgitter des Delafossit-Typs beschrieben werden, in welchem dichtest gepackte Sauerstoff-Schichten aus leicht verzerrten CrO₆-Oktaedern über linear koordinierte Kupferatome verknüpft sind. Die Oxidationszahlen betragen +I für Kupfer und +III für Chrom (Vergl. Abb. 4, S. 45).

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Cu	0	0	0
Cr	1/2	1/2	1/2
O	0.108	0.108	0.108

Präparatives

a) CuCrO_4 , Kupfer(II)chromat

Von den in der Literatur beschriebenen Präparationsmethoden für CuCrO_4 (137,138,139,140,141,142,143) führt einzig diejenige von Leschewsky und Kothe (138) zu röntgenographisch und thermogravimetrisch reinen Substanzen. Für Einkristall-Röntgenbeugungen, sowie vor allem auch für die weitere Untersuchung von teilweise zersetzten Kristallen, waren die so erhaltenen Teilchen jedoch zu klein.

CuCrO_4 - Einkristalle

Die folgende nach Leschewsky und Kothe (138) modifizierte Methode führte zu genügend grossen Kristallen, welche mit Einkristall-Röntgenbeugung untersucht werden konnten:

35 g (350 mMol) Chrom(VI)oxid, CrO_3 , (Merck, p.a.) wird in 25 ml bidestilliertem Wasser gelöst und anschliessend in kleinen Portionen mit 20 g (90 mMol) Kupfer(II)-hydroxidcarbonat, $\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, (Merck, puriss) versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (CO_2 - Abspaltung) wird die Mischung in eine Ampulle eingeschmolzen und in einem Bombenrohr bei 210°C bis 220°C ca. 20 Tage reagieren gelassen. Der Innendruck ergibt sich aus dem Wasserdampfdruck bei der eingestellten Temperatur und liegt bei 19 - 22 bar (144). Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Morphologie:

Form: schmale Plättchen

Grösse: ca. 0.1 mm breit, ca. 0.075 mm dick und ca. 0.3 mm lang

Farbe: dunkelrot bis schwarz glänzend

CuCrO₄ - Pulver für die Elektronenmikroskopie

Für die Darstellung von für elektronenmikroskopische Untersuchungen geeigneten CuCrO₄ - Proben wurde die oben beschriebene Präparationsmethode wie folgt abgeändert:

Es werden 35 g (350 mMol) CrO₃ (Merck, p.a.) in 25 ml bidestilliertem Wasser gelöst und in kleinen Portionen mit 20 g (90 mMol) Cu(CO₃)*Cu(OH)₂ (Merck, puriss) versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung in einem verschraubten Reagenzglas 4 Tage bei 85°C gelagert. Das Produkt wird abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und im Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum oder an Luft getrocknet.

Die Ausbeute ist gering (ca. 10 % der theoretischen Ausbeute von 32.3 g (180 mMol)), kann aber nicht erhöht werden, ohne dass gleichzeitig die Teilchengrösse zunimmt.

Morphologie:

Form: Nadelchen (schmale Plättchen)

Grösse: ca. 200 nm breit, 100-150 nm dick und 800 nm lang

Farbe: ziegelrot bis orange

b) CuCr_2O_4 , Kupfer(II)chromit

Keine der in der Literatur beschriebenen Methoden (137,145,146,147,148,149,150,151) liefert Einkristalle oder für die Elektronenmikroskopie genügend feinteiliges, reines Material. Die Produkte sind meistens mit Cr_2O_3 verunreinigt oder für den Elektronenstrahl undurchstrahlbar.

CuCr_2O_4 - Einkristalle

Es konnten keine Einkristalle erhalten werden.

CuCr_2O_4 - Pulver für die Elektronenmikroskopie

Feinteilige Pulverproben von CuCr_2O_4 genügender Reinheit (röntgenographisch bestimmt) und geeigneter Grösse für die Elektronenmikroskopie wurden durch die folgende modifizierte Methode von Kainz und Horwatitsch (145) erhalten:

4.001 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, p.a.) und 2.44 g (10.1 mMol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, p.a.) gelöst in je 25 ml Ethanol p.a. werden gemischt und bis zur Trockene eingedampft. Diese Mischung wird bei 250 - 300°C an Luft zersetzt, was ein feinteiliges Gemenge von CuO und Cr_2O_3 ergibt.

Dieses Gemenge wird mit genügend CuCl_2 als Schmelzflussmittel (zur Verhinderung der Sinterung) vermischt. Anschliessend wird die Mischung bei 640°C in einem Aluminiumoxid- oder Porzellan-Tiegel geschmolzen und 12 Stunden an Luft bei dieser Temperatur reagieren gelassen.

Nach dem Abkühlen der Schmelze wird das CuCl_2 mit viel Wasser herausgewaschen und das Produkt mit conc. HCl gereinigt (Entfernung des CuO - Ueberschusses). Das saubere Produkt wird abzentrifugiert und bei 100°C getrocknet.

Morphologie:

Form: Unregelmässig geformte Kristallite

Durchmesser: ca. 200 nm

Farbe: tiefschwarz

c) CuO, Kupfer(II)oxid

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen genügend feinteiliges und reines CuO wird aus der Zersetzung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) an Luft bei 250 - 300°C erhalten.

Morphologie:

Form: Unregelmässig geformte Kristallite

Durchmesser: 50 - 500 nm

Farbe: schwarz

d) CuCrO_2 , Kupfer(I)chromit CuCrO_2 - Einkristalle

Von den in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden (85, 137, 147, 152, 153, 154, 155, 156, 157) erwies sich diejenige von Krause und Thiel (156) für die Darstellung von Einkristallen als die geeignetste:

Cr_2O_3 , Chrom(III)oxid (Merck, p.a.), und Cu_2O , Kupfer(I)oxid (Merck, purum), werden im Molverhältnis 1 : 2 gemischt und bei 1280°C in einem Aluminiumoxid-Tiegel während 2 Tagen an Luft erhitzt. Die Reaktion erfolgt dabei in einer Cu_2O - Schmelze.

Das Produkt wird nach dem Abkühlen mit kochender, konzentrierter Salzsäure vom überschüssigen anhaftenden Cu_2O gereinigt.

Morphologie:

Form: Sechseckige Plättchen

Durchmesser: bis ca. 2 mm

Farbe: silbern glänzend

CuCrO₂ - Pulver für die Elektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung genügend feinteiliges CuCrO₂ konnte nur durch die Zersetzung von bereits feinteiligem CuCrO₄ bei 650°C unter N₂ gewonnen werden.

Morphologie:

Form: Abgerundete Teilchen (gesintert)

Durchmesser: ca. 500 nm

Farbe: schwarz

Resultatübersicht

Thermogravimetrie

Pulverförmiges CuCrO_4 wurde mit 10° pro Minute in einem Stickstoffstrom von 10 ml pro Minute aufgeheizt (Abb.2).

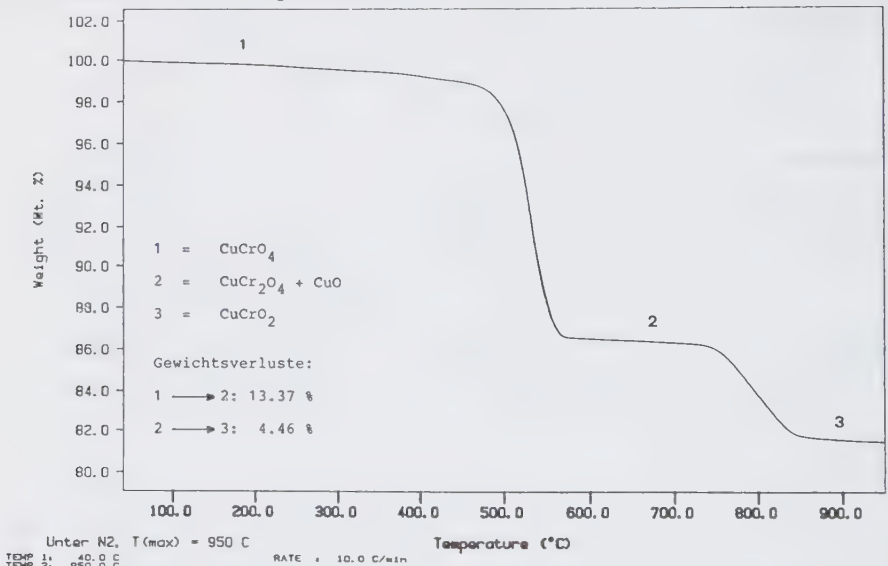


Abb.2: Thermogravimetrische Zersetzungskurve von CuCrO_4 unter N_2

Die eingewogene Probenmenge betrug 27.085 mg.

Auch geringe Mengen thermisch instabiler Verunreinigungen, welche sich im CuCrO_4 befinden können (z.B. basische Kupferchromate, welche im Temperaturbereich um 100°C Wasser abspalten), würden sich durch Unregelmässigkeiten in der Kurve bemerkbar machen.

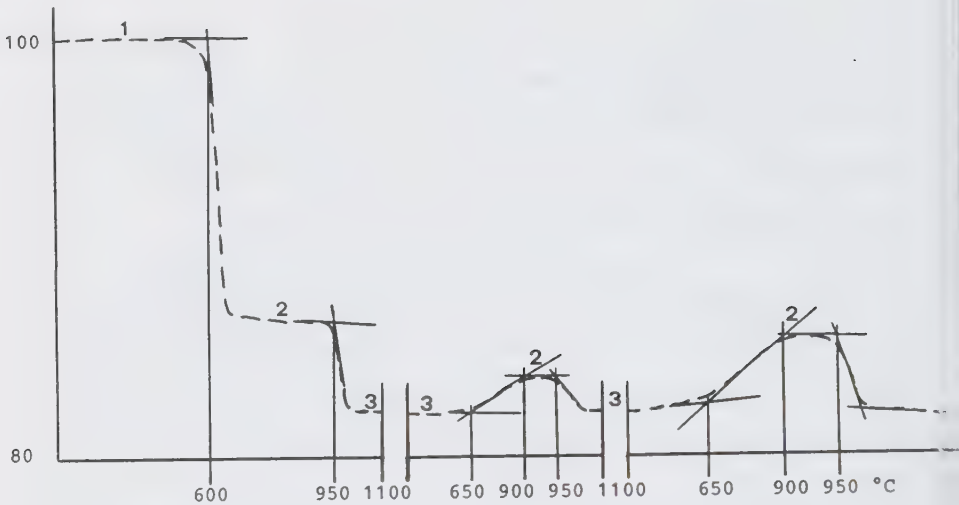
Die Zersetzungskurve von CuCrO_4 gibt aus der Stufenhöhe Aufschluss über die Menge Sauerstoff, die bei den einzelnen Schritten abgegeben wird.

Sie zeigt, dass im ersten Zersetzungsschritt dreimal so viel Sauerstoff abgespalten wird wie im zweiten, wodurch die aufgestellte Reaktionsgleichung bestätigt wird. Das zweiphasige Zwischenprodukt $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ bildet sich unter Stickstoff oberhalb 500°C und CuCrO_2 oberhalb 750°C .

Wenn die Reaktion unter reinem Sauerstoff (Durchflussrate: 10 ml pro Minute) durchgeführt wird, findet dieselbe Zersetzungsreaktion statt, jedoch bei deutlich höheren Temperaturen (Abbildung 3). Der erste Reaktionsschritt erfolgt jetzt bei ca. 600°C und der zweite bei ca. 950°C .

Beide Reaktionsschritte laufen innerhalb von wenigen Minuten ab, woraus geschlossen werden kann, dass die Diffusionswege nicht sehr gross sind, was auch im Hinblick auf die rasche Reversibilität des zweiten Schrittes wichtig ist.

Gew. %



- 1 = CuCrO_4
 2 = $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$
 3 = CuCrO_2

Abb.3: Thermogravimetrische Zersetzungskurve von CuCrO_4 unter O_2 und kontrolliertes zyklisches Abkühlen und Wiederaufheizen.

Wenn das Produkt, CuCrO_2 , nach dem Abkühlen unter Sauerstoff erneut aufgeheizt wird, nimmt es bei 650°C wiederum Sauerstoff auf und reagiert zurück zum zweiphasigen Zwischenprodukt CuCr_2O_4 und CuO . Der aufgenommene Sauerstoff wird beim weiteren Aufheizen oberhalb 950°C wieder abgegeben. Auch diese Sauerstoff-Aufnahme bzw. -Abgabe erfolgt sehr schnell (Abbildung 3), wobei vollständige Reversibilität erst nach zweimaligem zyklischen Aufheizen bei einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von 10° pro Minute erreicht wird. Das nach der Zyklisierung erhaltene Produkt der Rückreaktion ist, wie Pulver-Röntgenaufnahmen zeigen, wiederum $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$.

Diese Reversibilität bestätigt, dass der Sauerstoff gut zu den Reaktionszentren gelangen kann, und dass nur kurze Diffusionswege zurückgelegt werden müssen. Ersteres wird durch die Delafossit-Schichtstruktur (158) von CuCrO_2 ermöglicht (Abbildung 4).



Abb.4: Delafossitstruktur von CuCrO_2 . Die primitive rhomboedrische Zelle ist eingezeichnet.

Das Vorliegen von kurzen Diffusionswegen kann seinerseits nur auf eine innige Durchmischung und engen Kontakt der beiden Oxide im Zwischenprodukt zurückgeführt werden. Nähere Aussagen darüber können jedoch erst aufgrund der HREM-Untersuchungen gemacht werden.

Röntgenbeugung an Pulvern

Die Pulver-Röntgenbeugung wurde zur Reinheitsprüfung des Eduktes und der Produkte eingesetzt. Dabei wurden keine zusätzlichen Linien zu den in der ASTM - Kartei (159) aufgeführten und den aus den Kristall-Strukturen berechneten Diagrammen (160) beobachtet.

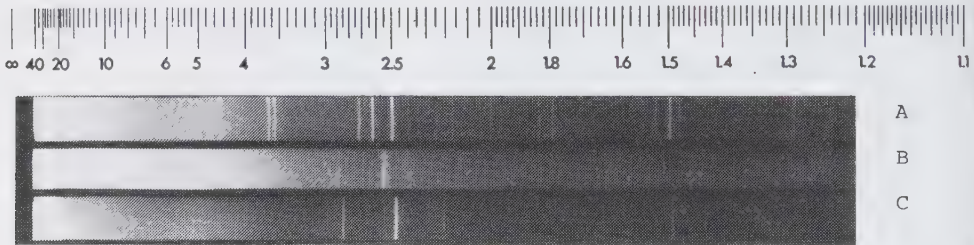


Abb.5: Pulver-Röntgendiagramm von CuCrO_4 und dessen Zersetzungsprodukten. Skala: d in Å.



Das Diagramm zeigt, dass aus reinem CuCrO_4 (Bahn A) mit scharfen Reflexen über das Zwischenprodukt $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ (Bahn B) mit diffusen Linien reines CuCrO_2 (Bahn C) mit wiederum scharfen Beugungslinien entsteht. Daraus lässt sich ablesen, dass die Partikelgrösse in CuCrO_4 und CuCrO_2 ähnlich, im Zwischenprodukt jedoch sowohl in CuCr_2O_4 als auch in CuO deutlich kleiner ist.

Für die Zuordnung der Linien in Bahn B zu den einzelnen Phasen vergleiche Abb.6

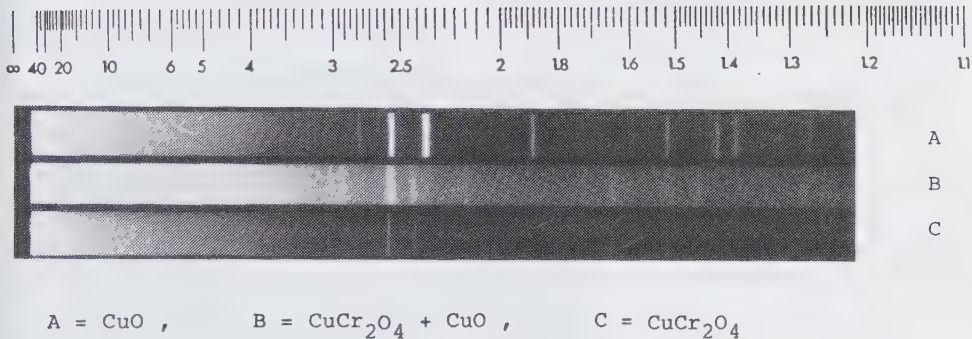


Abb.6: Pulver-Röntgendiagramm des Zwischenproduktes CuCr₂O₄ + CuO (Bahn B) und der reinen Substanzen CuO (Bahn A) und CuCr₂O₄ (Bahn C) zum Vergleich. Skala: d in Å.

Das zweite Diagramm zeigt, dass die Linien der beiden Produkte des ersten Zersetzungsschrittes (CuCr₂O₄ und CuO) nicht mit gleicher Schärfe und Intensität auftreten. Diejenigen von CuO sind deutlich weniger intensiv und stärker verbreitert. Die Breite der Linien zeigt an, dass die Teilchengrösse von CuO geringer ist als diejenige von CuCr₂O₄ (161). Nach (161) kann mit Hilfe der Formel $t = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta)$ aus der Linienbreite auf die Kristallitgrösse geschlossen werden, wobei t die Partikelgrösse, K ein Eichfaktor (ca.1), λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, β die Halbwertsbreite des vermessenen Peaks (in rad) und θ der Streuwinkel sind. Die Intensitätsunterschiede sind zum einen auf die Linienverbreiterung und zum anderen auf den unterschiedlichen Gehalt von Metallatomen in CuCr₂O₄ und CuO (Verhältnis 3 : 1) zurückzuführen.

Einkristall-Röntgenbeugung

Zersetzung von CuCrO_4 zu $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$

Für die Topotaxie-Untersuchungen an Einkristallen wurden gut ausgebildete Kristalle ausgewählt und ihre Flächen indiziert (Abbildung 7).

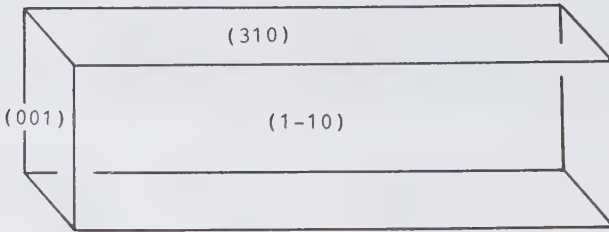


Abb.7: Flächenindizierung eines CuCrO_4 - Kristalls.

Alle untersuchten Kristalle wiesen die gleiche Morphologie auf. Anschliessend wurden die CuCrO_4 - Einkristalle auf der Thermowaage kontrolliert unter Stickstoff bis zum gewünschten Produkt zersetzt und die zersetzten Teilchen erneut geröntgt.

Die zu CuCr_2O_4 und CuO zersetzten Einkristalle zeigen eine ausgeprägte Orientierung der Produktreflexe gegenüber CuCrO_4 , was auf einen topotaktischen Reaktionsverlauf hinweist. (Abbildungen 8+9).

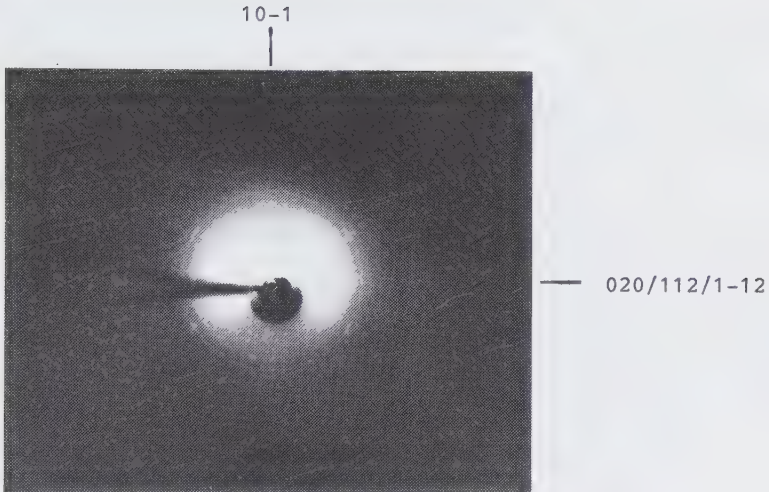


Abb.8: CuCr_2O_4 : Zonenachsen: $[101]/[1-31]/[131]$

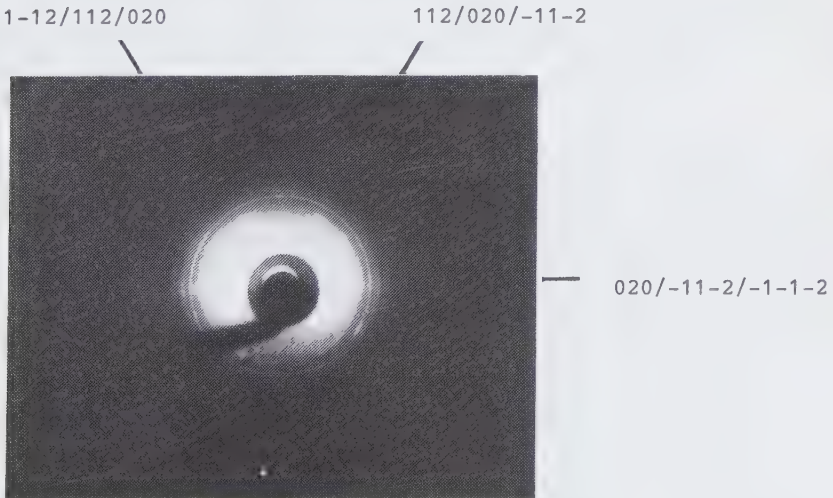


Abb.9: CuCr_2O_4 : Zonenachse: $[-201]$

Abb.8 + 9: Einkristall-Röntgenaufnahmen des zweiphasigen Zersetzungsproduktes ($\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$), indiziert für CuCr_2O_4

Die Reflexe des Zersetzungsproduktes können alle ausschliesslich CuCr_2O_4 zugeordnet werden, CuO wird dagegen in den Einkristall-Röntgenaufnahmen nicht gefunden. Damit sind auch noch keine Aussagen über eine allfällige Topotaxie bei der Bildung von CuO möglich.

Die beobachteten Reflexverdoppelungen sind auf eine Verdrillung durch Drehung um jeweils 60° um die $[-201]$ -Zonenachse von CuCr_2O_4 zurückzuführen (Abb.9). Dadurch kommt dessen (020) - Ebene parallel zur (112) - bzw. (1-12) - Ebene zu liegen.

Die topotaktische Orientierung von CuCr_2O_4 gegenüber CuCrO_4 ergibt sich aus den Einkristallröntgenaufnahmen.

Annähernd zusammenfallende Reflexe sind

CuCrO_4		CuCr_2O_4
(100)	mit	(100)
(010)	mit	(00-1)
(001)	mit	(010)

Zudem beobachtet man noch folgende Reflex-Koinzidenz:

(1-30)	mit	(102)
--------	-----	-------

Die Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Elementarzellen von CuCrO_4 und CuCr_2O_4 sind in der folgenden Zeichnung (Abb.10) verdeutlicht:

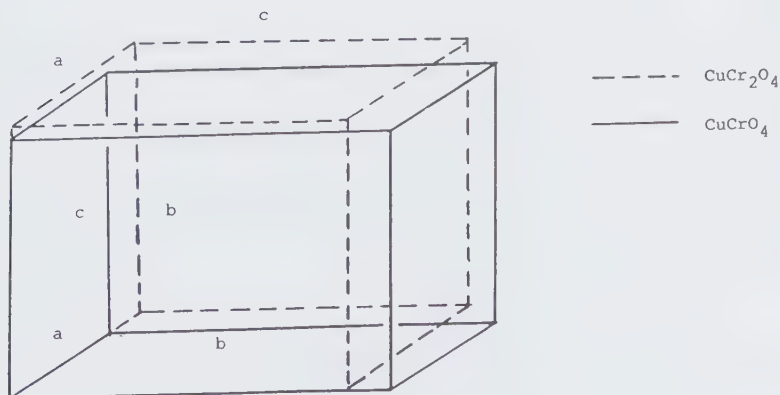


Abb.10: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_4 .

Durch die Verzerrung des Sauerstoffteilgitters bei der Bildung von CuCr_2O_4 kommt die (310) - Ebene von CuCrO_4 , welche die Achsen [1-30] und [001] enthält, nicht mehr parallel zur (30-1) - Ebene von CuCr_2O_4 zu liegen, wie aus obigen Topotaxiebeziehungen erwartet werden könnte, sondern zu dessen (20-1) - Ebene. Dies beruht auf den Längenänderungen der Achsen der Elementarzellen, welche unten beschrieben werden. Die (310) - Ebene von CuCrO_4 und die (20-1) - Ebene von CuCr_2O_4 sind in Abbildung 11 eingezeichnet.

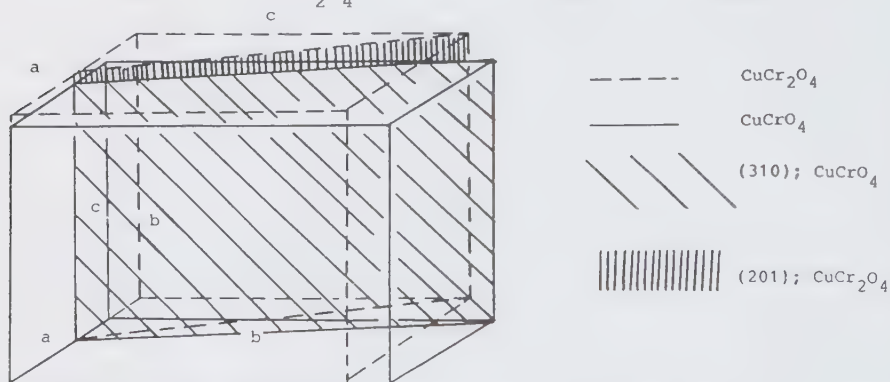


Abb.11: Lagen der (20-1) - Ebene von CuCr_2O_4 und der (310) - Ebene von CuCrO_4 zueinander.

Wird diese Gitterverzerrung bei der Beschreibung der Topotaxie vernachlässigt, ergibt sich die folgende vereinfachte Transformationsmatrix für die Ueberführung der Elementarzelle von CuCrO_4 in diejenige von CuCr_2O_4 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{CuCrO}_4} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$$

Dieser Transformation überlagert sind folgende Längen-Änderungen in den kristallographischen Achsen bei gleichbleibender Anzahl von Sauerstoffatomen im Gitter:

CuCrO_4	nach	CuCr_2O_4		
a	nach	a	:	+ 10.0 %
b	nach	-c	:	- 15.1 %
c	nach	b	:	+ 2.5 %

Aus dem Vergleich der Strukturen der beiden Oxide geht hervor, dass bei dieser Transformation das Sauerstoff-Teilgitter weitgehend erhalten bleibt, aber etwas verzerrt wird. Die Metallatome müssen sich jedoch im Gitter verschieben.

Vollständige thermische Zersetzung von CuCrO_4 zu CuCrO_2

Wie schon der erste Schritt der Zersetzungreaktion verläuft auch dieser zweite topotaktisch (Abbildungen 12 + 13).

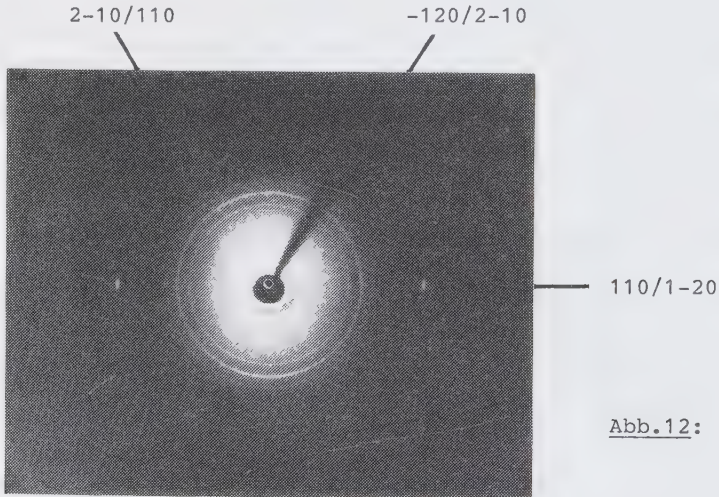
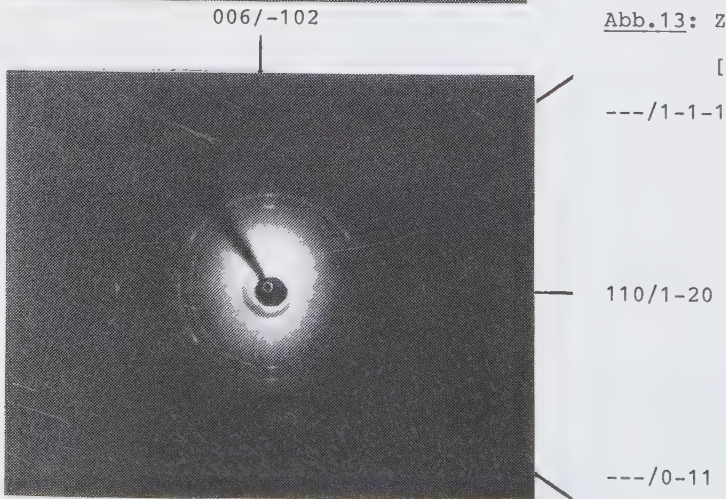


Abb.12: Zonenachse:

[001]

Abb.13: Zonenachsen:

$[-110]/[211]$



---/0-11

Abb.12 + 13: Einkristall-Röntgenaufnahmen, CuCrO_2

Aus den Röntgenfilmen wurde gefunden, dass folgende Reflexe annähernd zusammenfallen:

Für einige Kristallite (Orientierung I)

CuCr_2O_4		CuCrO_2
(600) ($d=0.100$ nm)	mit	(-330) ($d=0.858/(\sin 120^\circ)$ nm=0.099 nm)
(040) ($d=0.151$ nm)	mit	(-1-10) ($d=0.148$ nm)
(003) ($d=0.259$ nm)	mit	(00-6) ($d=0.2853$ nm)

was vereinfacht der Topotaxiebeziehung (I)

(100)	//	(-110)
(010)	//	(-1-10)
(001)	//	(00-1)

entspricht,

und für die hauptsächlich beobachtete Orientierung II

CuCr_2O_4		CuCrO_2
(600) ($d=0.100$ nm)	mit	(300) ($d=0.0858/\sin(120^\circ)$ nm= 0.099 nm)
(040) ($d=0.151$ nm)	mit	(1-20) ($d=0.148$ nm)
(003) ($d=0.259$ nm)	mit	(10-2) ($d=0.2466$ nm)

oder vereinfacht als Topotaxiebeziehung (II):

(100)	//	(100)
(010)	//	(1-20)
(001)	//	(10-2)

Die sich daraus ergebenden relativen Lagen beider Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_2 sind in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

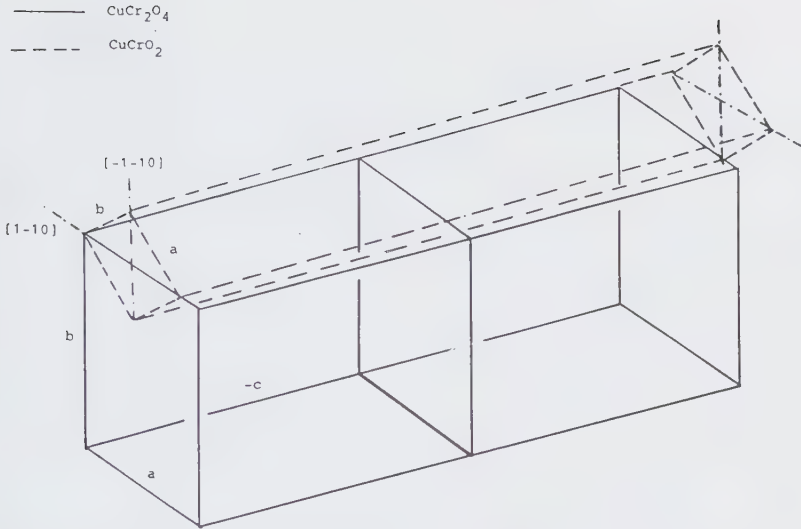


Abb.14: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_2 in Orientierung I.

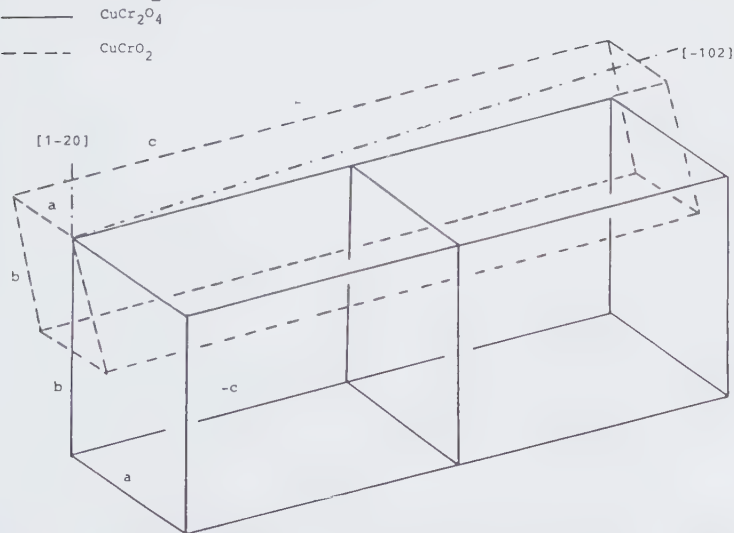


Abb.15: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_2 in der hauptsächlich beobachteten Orientierung II.

Die Winkel zwischen den im realen Raum eingezeichneten Flächennormalen, welche denjenigen zwischen den jeweiligen Ebenen im reziproken Raum entsprechen, sind beim hexagonalen CuCrO_2 die folgenden:

$$\text{Winkel } (100) / (1-20) = 90^\circ$$

$$\text{Winkel } (1-20) / (10-2) = 90^\circ$$

$$\text{Winkel } (100) / (10-2) = 85^\circ$$

Aus diesen Gitterbeziehungen lassen sich die folgenden Transformationsmatrizen ableiten:

Für Orientierung I

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} \cdot \begin{vmatrix} -1/2 & -1/4 & 0 \\ 1/2 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{CuCrO}_2}$$

und für die vorwiegend auftretende Topotaxie-Beziehung II

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} \cdot \begin{vmatrix} 1/2 & 1/4 & 1/3 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -2/3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{CuCrO}_2}$$

Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie (HREM)

Die HREM ist die einzige Methode, mit welcher bei einer so komplexen Reaktion wie derjenigen von CuCrO_4 zu $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ (und der Weiterreaktion zu CuCrO_2) die Phasenverteilung quantitativ untersucht werden kann. Somit wird auch ein vollständiges Verständnis der topotaktischen Reaktion erst durch eingehende Untersuchungen mittels HREM möglich. Die Pulver-Röntgenaufnahmen ergaben, dass neben CuCr_2O_4 im Zwischenprodukt auch CuO vorliegt. Dieses CuO tritt jedoch im Einkristallröntgen weder als Ringbeugung (feinkristallin, nicht topotaktisch gebildet) noch als lokalisierte Beugungsreflexe (orientierte Kristallite) in Erscheinung. Daraus kann geschlossen werden, dass CuO entweder derart feinteilig vorliegt, dass seine Reflexintensitäten zu gering sind, oder mindestens ein Teil der Beugungspunkte von CuO und CuCr_2O_4 sich überlagern. Auch eine Kombination beider Möglichkeiten ist denkbar. Um eine Aussage über Orientierung, Grösse und Verteilung von CuO machen zu können, ist es daher notwendig, dieses System mit HREM zu untersuchen. Zur Unterscheidung der beiden Phasen, CuCr_2O_4 und CuO , ist es nötig, alle Interpretationen von HREM-Aufnahmen mittels rechnerischer Bildsimulation zu überprüfen. Um feine Bild-details einer bestimmten Phase klar zuordnen zu können, müssen zudem optische Beugungen an den Aufnahmen hinzugezogen werden.

Feinbereichs-Elektronenbeugung

(SAED = Selected Area Electron Diffraction)

Bei der Feinbereichs-Elektronenbeugung (SAED) wird der interessierende Probenbereich mit einer Lochblende ausgeblendet, wodurch es möglich wird kleine Probenstellen mit einem Durchmesser von mindestens 200 nm zur Beugung auszuwählen. Wenn dies nicht genügt, können nachträglich durch optische Beugung an optimal aufgenommenen hochauflösungs-elektronenmikroskopischen Aufnahmen (d.h. ohne Astigmatismus und ohne Drift) Beugungsinformationen über Probenstellen mit einem Durchmesser bis minimal ca. 5 nm erhalten werden.

Die SAED ist jedoch auch schon bei der Aufnahme von HREM - Bildern unbedingt erforderlich, da die Probenstellen durch Kippung exakt senkrecht zum Strahl so ausgerichtet werden müssen, dass die Beugung symmetrisch wird. Nur auf diese Art können interpretierbare hochauflösende Abbildungen von Kristallgittern erhalten werden.

Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie an CuCrO_4

Das thermisch instabile CuCrO_4 kann durch den Elektronenstrahl thermisch, oder durch die Elektronen auch reduktiv, zersetzt werden. Der energiereiche Elektronenstrahl wird beim Durchdringen der Probe teilweise absorbiert und dessen Energie in Wärme umgewandelt. Die Zersetzung tritt nun umso schneller ein, je mehr Energie auf das Präparat übertragen wird und je schlechter die Wärme abgeleitet werden kann, was allgemein bei dickeren Probenstellen und in der Maschenmitte der Trägernetzchen der Fall ist.

Wenn jedoch rasch und mit geringer Strahlintensität gearbeitet wird, können auch unzersetzte CuCrO_4 - Kristallite abgebildet werden. Aus diesen Abbildungen geht hervor, dass CuCrO_4 über grosse Kristallbereiche sehr homogen und im Wesentlichen ohne Fehlstellen aufgebaut ist.

Abb.16: Uebersichtsaufnahme eines CuCrO_4 - Kristalliten. Die systematisch auftretende Verzwillingung kommt durch die Ueberlagerung von zwei Individuen zustande, welche hier deutlich sichtbar sind. Der eingezeichnete Ausschnitt wurde für die hochauflösungselektronenmikroskopische Abbildung herangezogen.

Für die Beugung wurde der gesamte mit einem Pfeil bezeichnete Kristallit ausgewählt.

Abb.17: Beugung von CuCrO_4 in der $[1-10]$ - Orientierung, welche senkrecht zum Strahl orientiert ist. Die d - Werte der einzelnen Reflexe sind die folgenden:

$$d(110) = 0.4636 \text{ nm}$$

$$d(001) = 0.5878 \text{ nm}$$

Diese Orientierung entspricht der bevorzugten Lage der Kristallite im Elektronenstrahl, was bedeutet, dass die Ausdehnung der Plättchen in der Richtung senkrecht dazu ($[1-10]$) am geringsten ist. Dies ist in guter Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung an Einkristallen.

Abb.18: Hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme von CuCrO_4 . Der abgebildete Ausschnitt ist in Abbildung 16 eingerahmt. Deutlich sichtbar sind die beiden sich überlagernden Zwillingskristallite. Der eingerahmte Bereich wurde fotografisch nachvergrößert (Abb.19).

Abb.19: Ausschnitt aus Abbildung 18 mit eingesetzter Bildsimulation und optischer Beugung. Die optische Beugung entspricht der SAED (Figur 17). Die Uebereinstimmung der Bildsimulation mit der Abbildung zeigt, dass der abgebildete Kristallit tatsächlich CuCrO_4 in der für die Berechnung angenommenen Orientierung entspricht.

Parameter, die für die Bildsimulation gebraucht wurden:

Simulations-Probendicke: 47 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Strukturdaten: vergleiche Kapitel "Strukturelle Daten"



Abb.16: CuCrO_4 , Uebersichtsaufnahme

100 nm

001

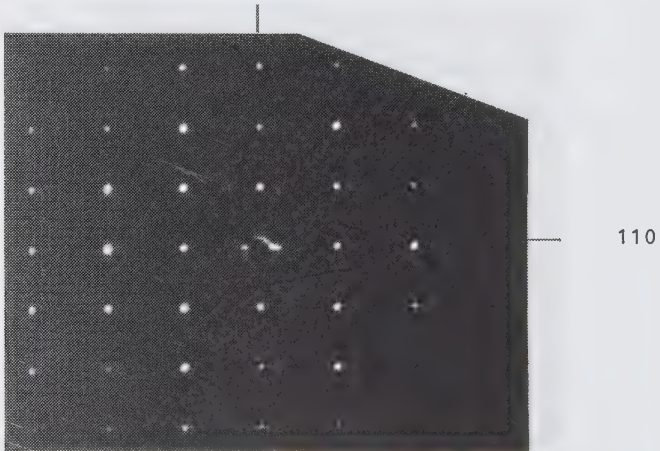


Abb.17: CuCrO_4 , SAED, $[1-10]$ - Orientierung

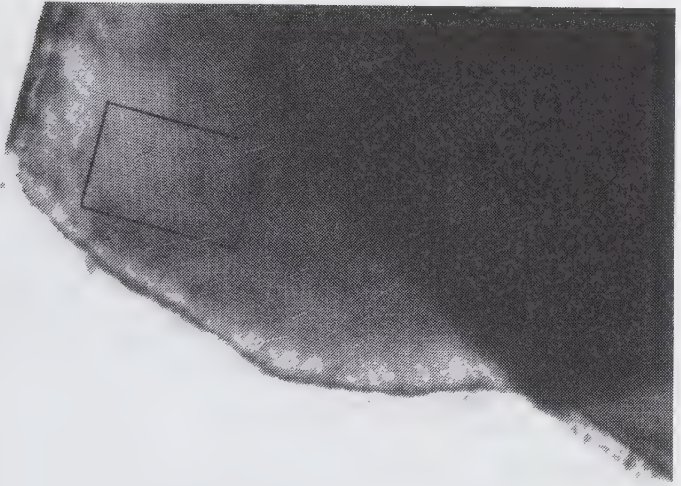


Abb.18: CuCrO_4 , HREM

10 nm

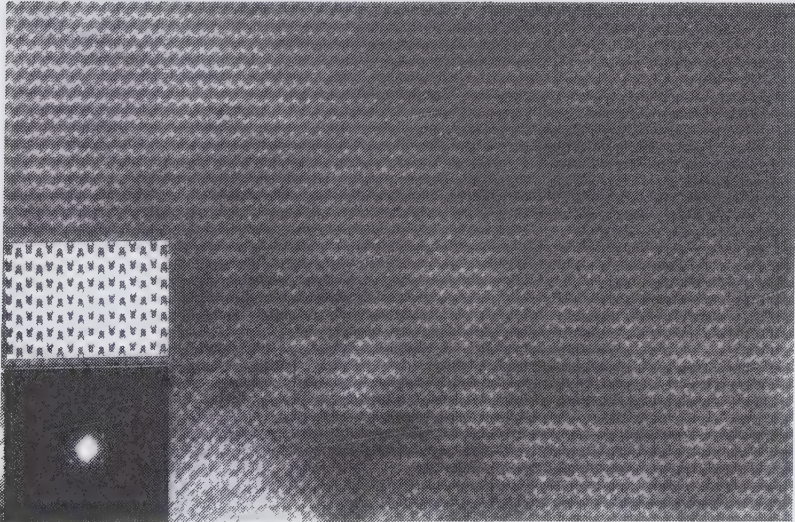


Abb.19: CuCrO_4 , HREM (Ausschnitt)

2 nm

Im Elektronenstrahl teilweise zersetztes CuCrO_4

Im Elektronenstrahl zersetzt sich CuCrO_4 relativ leicht. Dabei kann in der Elektronen-Beugung beobachtet werden, wie nach und nach neue Reflexe erscheinen. Diese Reflexe sind deutlich diffuser als diejenigen von CuCrO_4 , welche nur sehr langsam verschwinden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das entstandene Produkt, CuCr_2O_4 , wesentlich weniger kristallin ist als das Edukt. Die hier beobachtete topotaktisch ablaufende Reaktion entspricht derjenigen, welche auch bei den Einkristalluntersuchungen thermisch zersetzter Proben beobachtet wurde. Die Orientierung der entstehenden Phase gegenüber dem Edukt ist streng definiert. So bildet sich die (101) - Ebene des Produktes parallel zur abgebildeten (1-10) - Ebene von CuCrO_4 (Abb.20 und 21).

Abb.20: Beugung von anzersetztem CuCrO_4 , Orientierung: $[1-10]$. Die diffusen Reflexe entsprechen der $[101]$ - Orientierung von CuCr_2O_4 , welche sich bei der Zersetzung langsam bildet. Die Achsen sind am Rand für CuCrO_4 und für die neu auftretenden Reflexe des CuCr_2O_4 angeschrieben.

Die hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme dazu zeigt, dass die Reaktion am Kristallrand beginnt und dann zur Kristallmitte vordringt, was auch die an der HREM - Aufnahme gemachte optische Beugung bestätigt. (Abb.21)

Abb.21: HREM - Aufnahme eines im Elektronenstrahl anzersetzten CuCrO_4 - Kristalliten. Der schlechter geordnete Bereich am Kristallrand entspricht CuCr_2O_4 . Die dazugehörige optische Beugung ist in diesem Bereich eingesetzt. Im Gegensatz dazu ist das Gitter von CuCrO_4 im Kristallinneren noch intakt (optische Beugung im unteren Bildbereich)

CuO konnte in diesen anzersetzten Kristalliten nicht nachgewiesen werden, da dieses zu wenig geordnet entsteht, um abgebildet werden zu können.

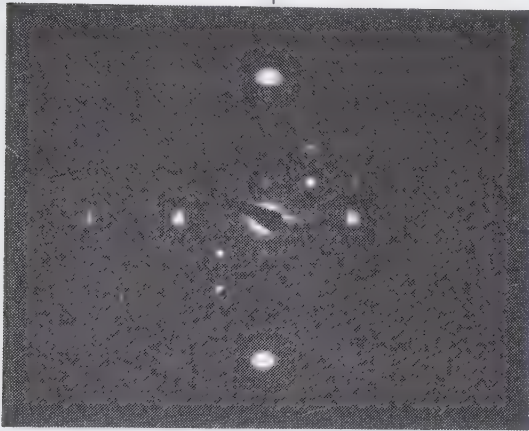
Aus der (310) - Ebene von CuCrO_4 , welche senkrecht zur $(1-10)$ - Ebene steht, bildet sich bei der Zersetzung die $(20-1)$ - Ebene von CuCr_2O_4 . Diese steht ihrerseits senkrecht zur (101) - Ebene von CuCr_2O_4 , welche aus der $(1-10)$ - Ebene von CuCrO_4 hervorgeht. (Vgl. Topotaxiebeziehungen auf Seite 51 ff)

Abb.22: Beugung eines anzersetzten Kristalliten von CuCrO_4 in der $[310]$ - Orientierung, welche senkrecht zu $[1-10]$ steht. Diffuse Reflexe entsprechen der $[20-1]$ - Orientierung von CuCr_2O_4 , das sich bei der Zersetzung langsam bildet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von im Elektronenstrahl anzersetzten CuCrO_4 - Kristalliten entsprechen weitgehend denjenigen der röntgenographischen Einkristalluntersuchungen, wobei auch hier die Entstehung von CuO weder in den Beugungen noch in HREM - Aufnahmen nachgewiesen werden kann.

Die leichte Verkipfung der Beugung während der Zersetzung ist darauf zurückzuführen, dass die $(20-1)$ - Ebene von CuCr_2O_4 nicht exakt parallel zur (310) - Ebene von CuCrO_4 entsteht, sondern ca. 2° Abweichung aufweist. Die Indizierung der Beugungen ist aussen durch die Achsenbeschriftung für CuCrO_4 und für CuCr_2O_4 bei den neu auftretenden Beugungsreflexen angegeben.

001; CuCrO_4 // 010; CuCr_2O_4



110; CuCrO_4 //

10-1; CuCr_2O_4

[1-10] - Orientierung

Abb.20: Im Elektronenstrahl anersetztes CuCrO_4 , SAED

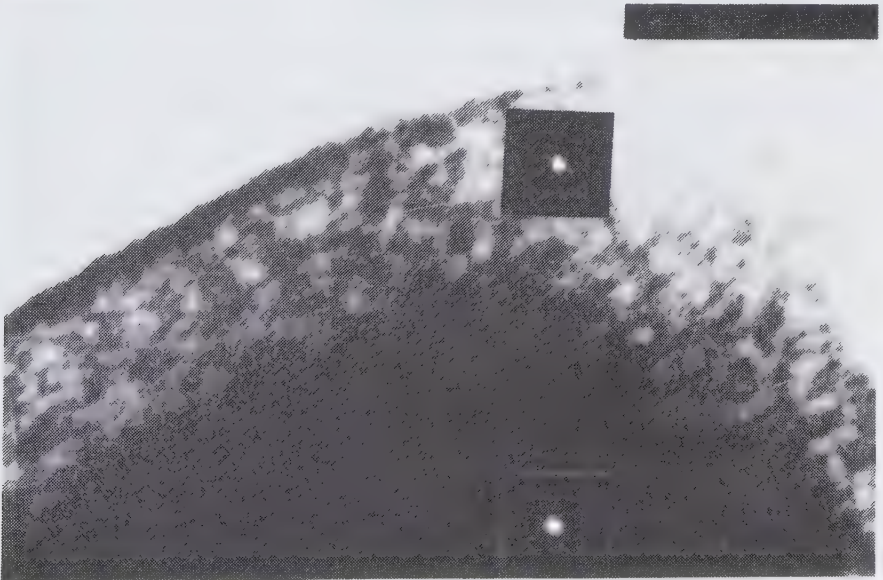


Abb.21: Anersetztes CuCrO_4 , [1-10]-Orientierung, HREM

10 nm

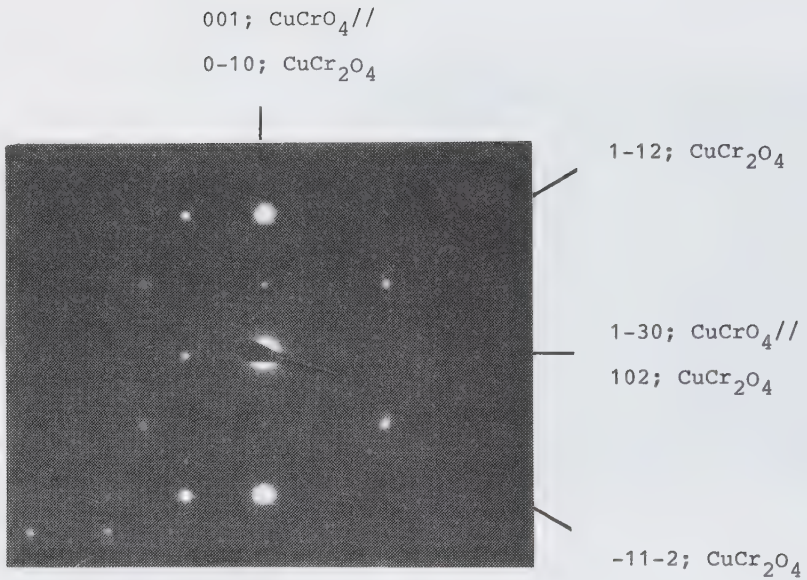


Abb.22: Im Elektronenstrahl anzersetztes CuCrO_4 , SAED
 [310] - Orientierung

Thermisch zersetztes CuCrO_4

Zur detaillierten Untersuchung der Reaktion muss ausserhalb des Elektronenmikroskops zersetztes CuCrO_4 zum Vergleich herangezogen werden, da, dank der kontrollierten Zersetzung auf der Thermo- waage, reproduzierbarere Resultate erreicht werden können.

Feinbereichs-Elektronenbeugung am zweiphasigen Zwischenprodukt CuCr_2O_4 und CuO

Das aus der thermischen Zersetzung gewonnene $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ wurde eingehend mit SAED untersucht. Dabei ergab sich stets dasselbe Beugungsmuster wie bei der Zersetzung von Einkristallen (Abb.23 und Abb.8, S.49).

Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie des zweiphasigen Zwischenprodukts CuCr_2O_4 und CuO

Aus Abbildung 24 geht hervor, dass bei der Zersetzung von CuCrO_4 zu $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ die äussere Form der Teilchen erhalten bleibt (Pseudomorphose). Im Inneren der Kristallite entstehen jedoch Löcher, welche auf den Sauerstoffverlust bei der Zersetzung zurückzuführen sind. Es bleiben jedoch auch nach vollständiger Reaktion noch recht grosse zusammenhängende Kristallbereiche erhalten. Aus der hochauflösungs-elektronenmikroskopischen Aufnahme des zweiphasigen Zwischenprodukts wird deutlich, dass die grösseren Bereiche des zersetzten Kristalliten aus zusammenhängendem CuCr_2O_4 bestehen. Dieses ist mehrfach verzwillingt, wobei die Zwillingssindividen teilweise sehr klein sind. Sie sind in der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie deutlich zu erkennen. Das mit anderen Methoden nicht lokalisierbare CuO wird hier sichtbar. Allerdings werden meist nur Gitterebenen gefunden, welche sowohl dem CuO wie auch dem CuCr_2O_4 angehören könnten und diagonal in der Matrix von CuCr_2O_4 eingelagert sind. Dass diese Gitterebenen tatsächlich dem CuO entsprechen müssen, kann in vereinzelter Be-
reichen bewiesen werden, in welchen diese Gitterebenen gekreuzt abgebildet sind. Dort gelingt mit Hilfe optischer Beugung und Bildsimulation eine eindeutige Zuordnung (vergleiche Abbildungen 25 - 28).

Abb.23: Elektronen-Beugung von thermisch zu $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ zersetztem CuCrO_4 . Alle Reflexe können dem CuCr_2O_4 zugeordnet werden. Die Lokalisierung der Reflexe von CuO ist aus diesen Beugungen nicht mit Sicherheit möglich, solche können jedoch dort vermutet werden, wo die CuCr_2O_4 -Reflexe einen diffusen Hof aufweisen. Die Figuren daneben zeigen die berechneten Beugungen von CuCr_2O_4 und CuO in den entsprechenden Orientierungen.

Da auch aus den Elektronen- wie aus den Einkristallbeugungen CuO nicht eindeutig lokalisiert werden kann, ist es für die Bestimmung einer allfälligen Topotaxiebeziehung zwischen CuCrO_4 und CuO nötig, das zweiphasige Zwischenprodukt durch HREM-Abbildungen zu untersuchen.

Abb.24: Zu $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ zersetztes CuCrO_4 . Die Beugung dazu ist in Abb.23 gezeigt. Der eingerahmte Bereich entspricht der hochauflösungs-elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 25.

Abb.25: Hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme des in Abb.24 eingerahmten Bereiches. Die markierte Probenstelle ist in Abbildung 26 fotografisch nachvergrössert.

Abb.26: Die Vergrösserung des in Abbildung 25 eingerahmten Bereiches zeigt eine regelmässige Gitterstruktur von CuCr_2O_4 , in welches sehr feinteiliges CuO eingelagert ist. Die Bereiche von CuO sind mit unterbrochenen Linien markiert. Der eingezeichnete Ausschnitt wurde herausvergrössert, um diese Strukturen deutlicher sichtbar zu machen.

Abb.27: Der in Abb.26 eingerahmte Ausschnitt zeigt deutlich eine CuO-Einlagerung (c) ([0-11]-Orientierung und die beiden Zwillingsbereiche von CuCr_2O_4 (a und b). Dabei bleibt die [10-1]-Richtung in beiden Zwillings-Individuen parallel (relativ grosse Gitterebenenabstände mit $d=0.477$ nm). Die parallel angeordneten Zwillingsbereiche sind als (101) (a) und (-131) (b) -Flächen indizierbar. Die senkrecht zur [10-1]-Richtung stehenden Gitterebenen haben einen Abstand von 0.302 nm ([020] - Richtung). Die im Winkel von 93° dazu stehenden Gitterebenen ([11-2] bzw. [1-1-2]-Richtung) weisen einen Abstand von $d = 0.284$ nm auf. Die dazugehörigen Bildsimulationen und die optische Beugung sind eingesetzt.

Auch mit Hilfe der optischen Beugung können die beiden Zwillingsbereiche jedoch nicht vollständig voneinander getrennt werden, da die einzelnen Kristallitbereiche auch dafür noch zu klein sind.

Durch die Bildsimulationen dieser beiden Individuen kann jedoch ihre Identität zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Oben in der Abbildung erkennt man eine Probenstelle mit gekreuzten CuO-Gitterebenen (c), und wie dieses in die Matrix von CuCr_2O_4 (a,b) eingelagert ist. Die (0-11)-Ebene von CuO liegt parallel zu den (-101)- bzw. (-131)-Ebenen von CuCr_2O_4 . Die eingefügten Bildteile zeigen die optische Beugung dieser Probenstelle und die Bildsimulation von CuO in der [0-11] - Orientierung.

Die Parameter der Bildsimulationen sind die folgenden:

Simulations-Probendicken: CuCr_2O_4 : 30 nm

CuO : 13 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Strukturdaten: vergleiche Kapitel "Strukturelle Daten"

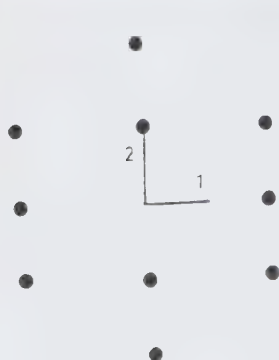
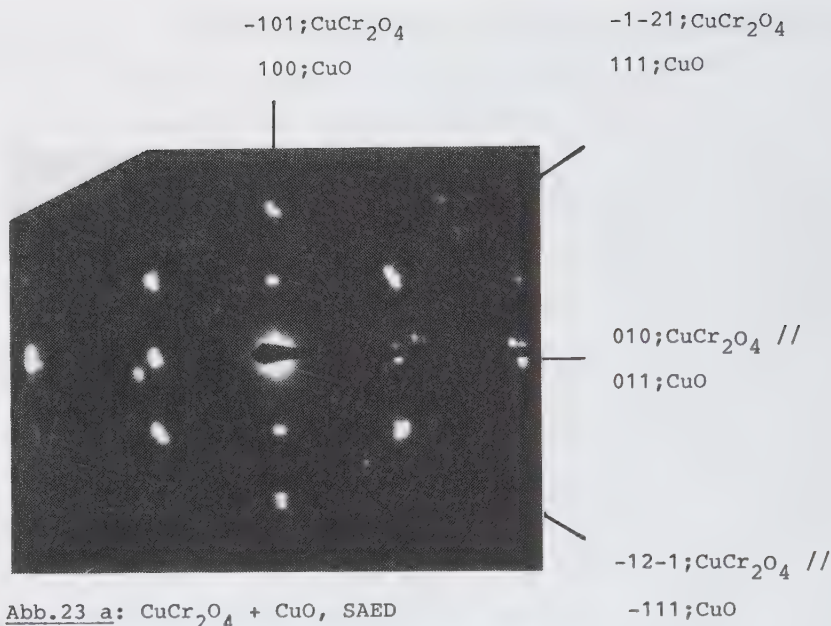


Abb.23b: 1 = 010
2 = -101

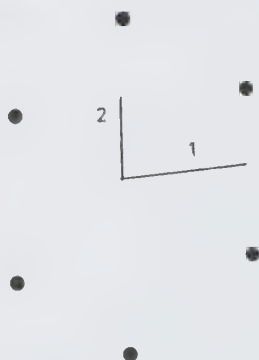


Abb.23c: 1 = 011
2 = 100

Abb.23 b,c: Beugungs-Simulationen: b) CuCr_2O_4 , [101]-Orientierung
c) CuO , [01-1]-Orientierung

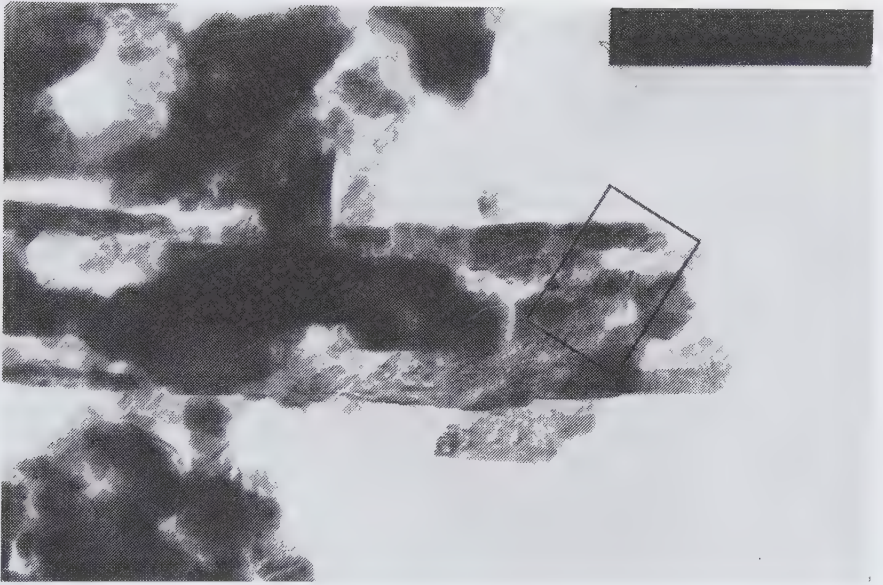


Abb.24: CuCr_2O_4 + CuO , Uebersichtsaufnahme

100 nm

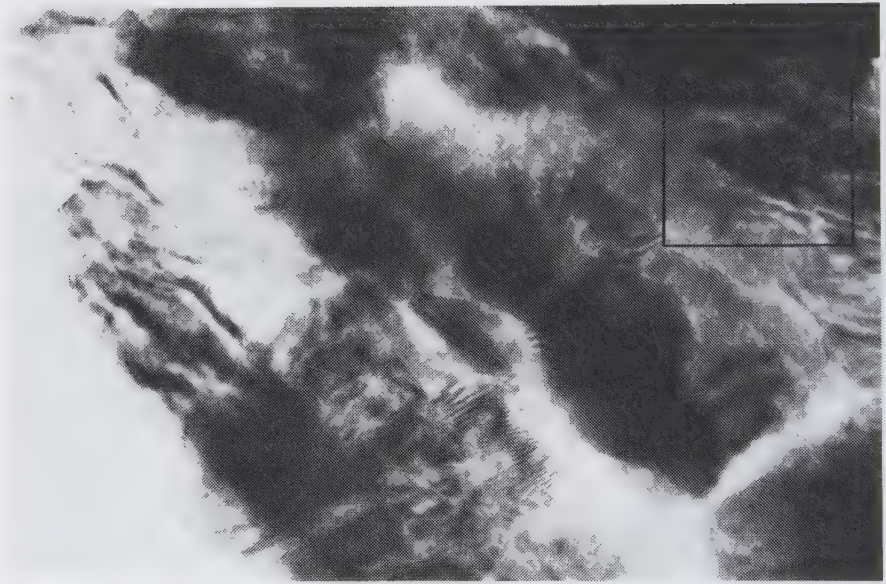


Abb.25: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM

20 nm

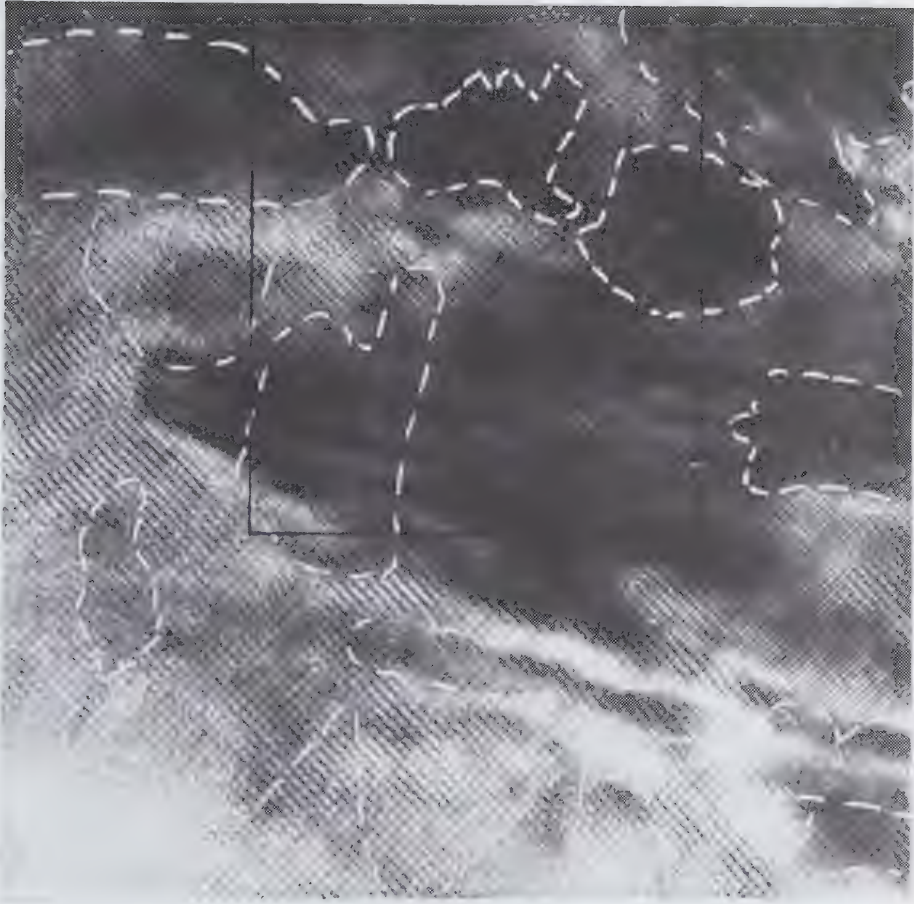


Abb.26: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM, Ausschnitt

5 nm

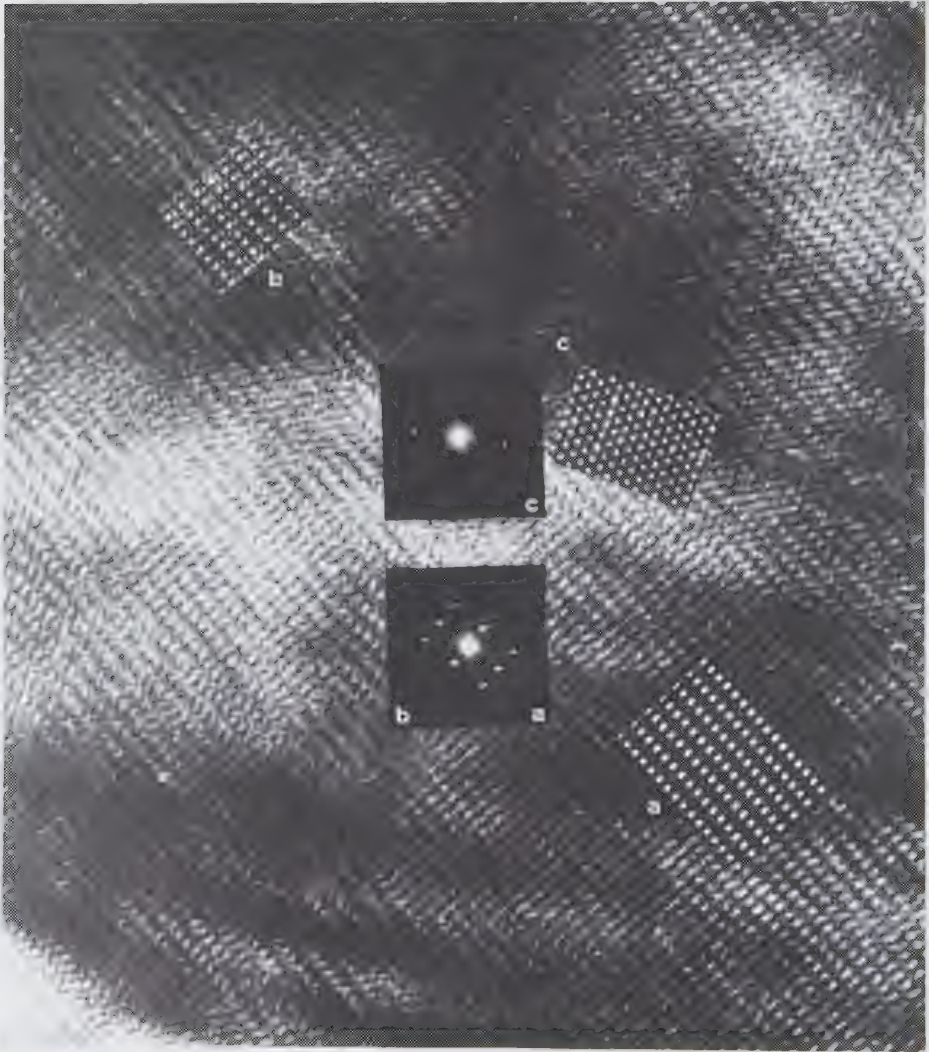


Abb.27: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM, Ausschnitt

2 nm

CuCr_2O_4 : (a) [101]-Orientierung; (b) [131]-Orientierung

CuO : (c) [0-11]-Orientierung

Aus den Resultaten der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie erkennt man, dass CuO strukturell orientiert gegenüber CuCr_2O_4 vorliegt, und somit ebenfalls topotaktisch aus CuCrO_4 entstanden ist. Die sich aus den hochauflösungselektronenmikroskopischen Bildern ergebenden Koinzidenzen zwischen den einzelnen Beugungsreflexen von CuCrO_4 , CuCr_2O_4 und CuO sind die folgenden:

CuO		CuCr_2O_4		CuCrO_4
100	($d=0.462$ nm)	//	-101 ($d=0.477$ nm)	// -1-10 ($d=0.464$ nm)
0-11	($d=0.283$ nm)	//	202 ($d=0.232$ nm)	// 2-20 ($d=0.232$ nm)
1-1-1	($d=0.232$ nm)	//	-121 ($d=0.255$ nm)	// -1-12 ($d=0.248$ nm)
111	($d=0.252$ nm)	//	-1-21 ($d=0.255$ nm)	// -1-1-2 ($d=0.248$ nm)
011	($d=0.284$ nm)	//	0-20 ($d=0.302$ nm)	// 00-2 ($d=0.294$ nm)

Daraus ergeben sich vereinfacht die folgenden Topotaxiebeziehungen:

CuO		CuCr_2O_4		CuCrO_4
(100)	//	(-101)	//	(-1-10)
(010)	//	(-1-1-1)	//	(-11-1)
(001)	//	(1-11)	//	(1-1-1)

Die aus den HREM-Aufnahmen ermittelten Beziehungen zwischen den Gittern von CuO und CuCr_2O_4 sind Abb.28 verdeutlicht:

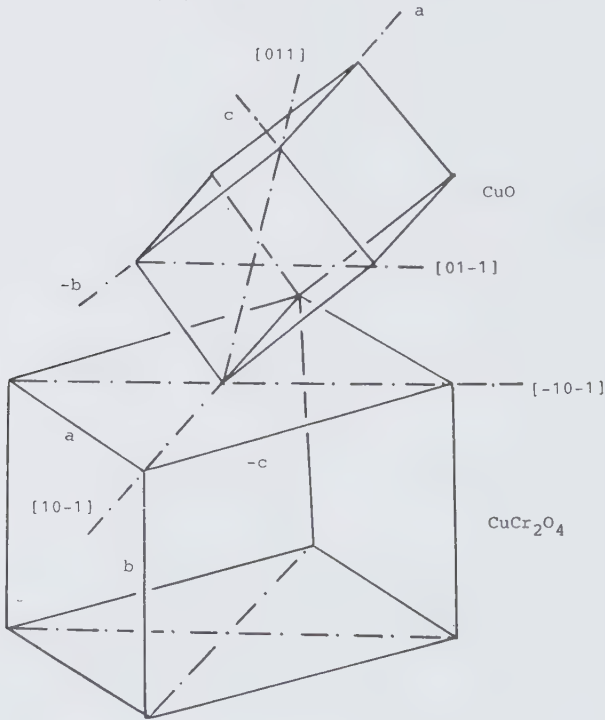


Abb.28: Relative Beziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuO

Daraus ergibt sich die Transformationsmatrix für die Bildung von CuO bei der Zersetzung aus CuCrO_4 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \text{ CuCrO}_4 \begin{vmatrix} -1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/4 & 1/4 & -1/2 \\ 1/4 & -1/4 & -1/2 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \text{ CuO}$$

Hochauflösung-Elektronenmikroskopie an CuCrO_2

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von unter N_2 vollständig zu CuCrO_2 zersetztem CuCrO_4 wird ersichtlich, dass während des zweiten Reaktionsschrittes eine Sinterung auftritt, wodurch die ursprüngliche Kristallform verloren geht und alle Partikel stark abgerundet werden. Durch die Sinterung entstehen relativ grosse, dicke und damit auch schwer durchstrahlbare Teilchen. Ihre Lage im Strahl ist wegen dieser Rekristallisation recht unterschiedlich. Daher können die Aussagen über den topotaktischen Reaktionsverlauf, die mittels Einkristallröntgenaufnahmen gefunden wurden, mit der Elektronenmikroskopie nicht überprüft werden.

Die HREM - Aufnahmen zeigen jedoch, dass die Struktur von CuCrO_2 so regelmässig ist, dass keine Fehlstellen erkennbar werden.

Abb.29: Uebersichtsaufnahme einer typischen Probenstelle von CuCrO_2 , welches durch thermische Zersetzung von CuCrO_4 gewonnen wurde. Der eingerahmte Bereich ist in den Abbildungen 32 und 33 in Hochauflösung wiedergegeben.

Abb.30: Die Beugung des oben bezeichneten Teilchens zeigt die $[-111]$ - Orientierung. Die Indizierung ist bei der Beugung angegeben.

Abb.31: Hochauflösungsaufnahme des oben eingerahmten Bereiches. Der hier eingerahmte Ausschnitt wurde fotografisch nachvergrößert.

Abb.32: Der in Abb.32 bezeichnete Ausschnitt zeigt deutlich eine sehr regelmässige Struktur mit nur wenigen Fehlstellen. Die optische Diffraktion daneben stimmt mit der Elektronenbeugung überein. Die Abbildung wurde rechnerisch simuliert und in die Aufnahme eingesetzt.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulations-Probendicke: 36 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Strukturdaten: vergleiche Kapitel "Strukturelle Daten"

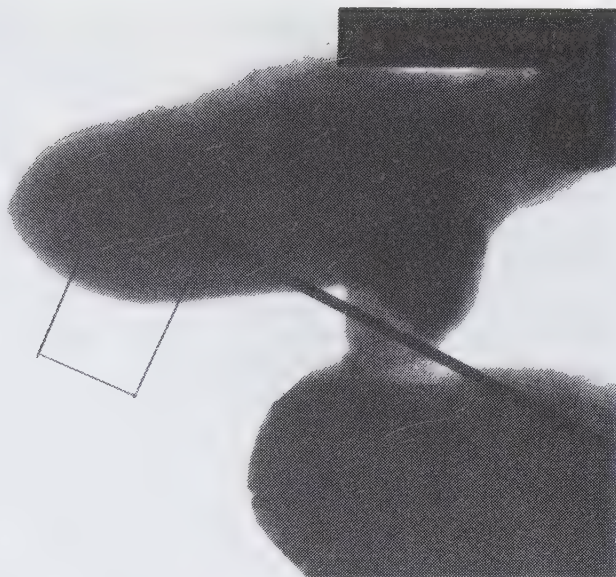


Abb.29: CuCrO_2 , Uebersichtsaufnahme

100 nm

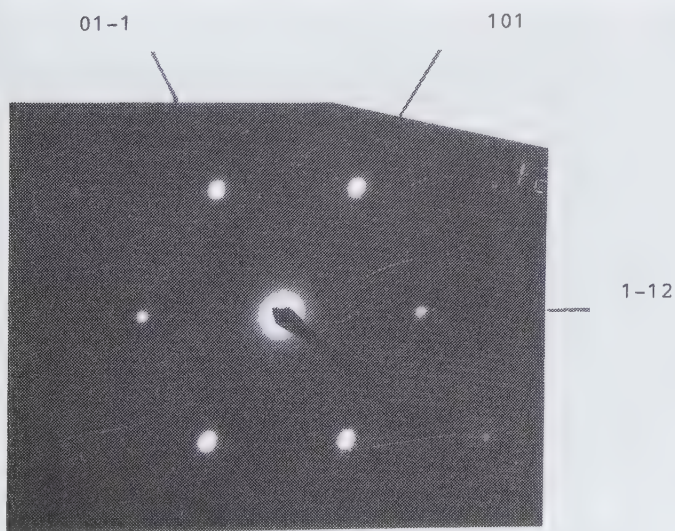


Abb.30: CuCrO_2 , SAED, $[-111]$ - Orientierung



Abb.31: CuCrO_2 , HREM

10 nm

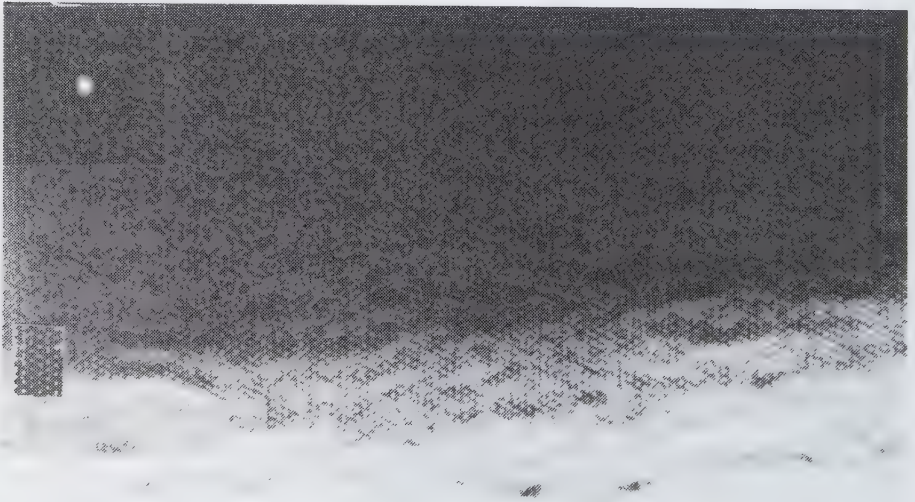


Abb.32: CuCrO_2 , HREM, Ausschnitt

5 nm

Zusammenfassung der Resultate

Die durch Einkristall-Röntgenuntersuchungen festgestellten topotaktischen Beziehungen zwischen CuCr_2O_4 und CuCrO_4 konnten auch durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Der topotaktische Reaktionsverlauf ist auf die Erhaltung des kubisch dichtest gepackten Sauerstoffteilgitters zurückzuführen, durch welches die Metallatome diffundieren, wobei jedoch deren Diffusionswege kurz sind. Nach der Zersetzung weisen alle Metallatome eine veränderte Koordination auf. Die systematisch auftretende Verzwillingung von CuCr_2O_4 um die $[20\bar{1}]$ - Zonenachse kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die parallel liegenden Zwillings Ebenen $((112), (1\bar{1}2)$ und $(010))$ nur unwesentlich in ihren Atomanordnungen unterscheiden (Vergl. Abbildung 33).

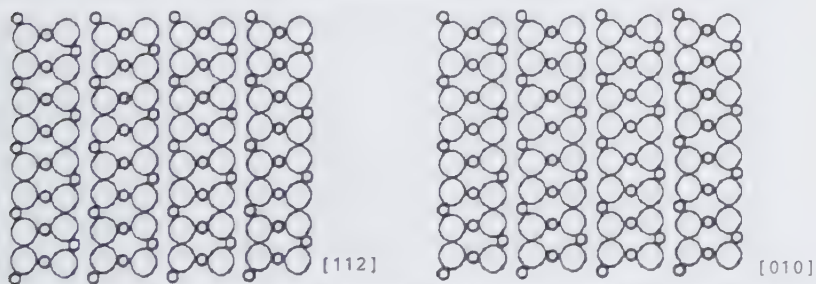


Abb.33: Die Zeichnungen zeigen je einen Schnitt durch die Struktur mit jeweils 0.1 nm ihrer Umgebung nach oben und unten.

Die Abbildung links zeigt die $[112]$ - Orientierung und diejenige rechts die $[010]$ - Orientierung von CuCr_2O_4 . Die Belegung der $(1\bar{1}2)$ - Ebene entspricht symmetriebedingt derjenigen von (112) . Die grossen Kreise entsprechen den Sauerstoffatomen, die kleinen den Metallatomen.

Das mittels Einkristall-Röntgenbeugung und SAED nicht nachweisbare CuO konnte nur in den HREM-Abbildungen gefunden werden. Es bildet sich ebenfalls topotaktisch, wobei das Sauerstoffteilgitter für die Bildung von CuO stärker verzerrt wird, aber seine allgemeine Orientierung beibehält. CuO ist in die relativ gut geordnete Matrix von CuCr_2O_4 eingelagert, was gut mit dem aus thermogravimetrischen Messungen abgeleiteten Befund, dass kurze Diffusionswege vorliegen müssen, übereinstimmt. Die Teilchengröße dieser CuO-Einlagerungen beträgt nur 5 - 10 nm, worauf ja auch die katalytischen Eigenschaften dieses Mischoxides beruhen sollen.

Die Zersetzung beginnt am Rand der CuCrO_4 - Kristallite, was aus den Abbildungen der im Elektronenstrahl zersetzten CuCrO_4 - Kristallite hervorgeht, und schreitet gegen das Innere der Kristallite voran. Durch die dabei entstehenden Risse und Poren kann der Sauerstoff an die Oberfläche diffundieren. Dabei bleibt das Oxidionen-Teilgitter über grosse Bereiche intakt. Die Chromatome wandern in dieses Teilgitter hinein, wobei CuO zurückbleibt und sich CuCr_2O_4 bildet. Daraus ergibt sich eine Matrix von verzwilligtem CuCr_2O_4 , in welche CuO sehr feinteilig eingelagert ist. Alle Metallatome im Gitter verändern dabei ihre erste Koordinationssphäre.

Die weitere Zersetzung von $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ zu CuCrO_2 erfolgt ebenfalls topotaktisch, wobei das Sauerstoffteilgitter um die Chrom - Atome zwar schichtweise erhalten bleibt, sich die Kupfer - Atome aber unter Auflockerung der O-Packung zwischen diese Schichten verschieben. Aufgrund der bereits hohen Reaktionstemperatur ist dieser Schritt mit Sinterung verbunden.

Die experimentell ermittelten Transformationsmatrizen sind im folgenden zusammengefasst:

Transformationsmatrix von CuCrO_4 zu CuCr_2O_4 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{CuCrO}_4} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$$

Transformationsmatrix von CuCrO_4 zu CuO :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{CuCrO}_4} \cdot \begin{vmatrix} -1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/4 & 1/4 & -1/2 \\ 1/4 & -1/4 & -1/2 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{CuO}}$$

Transformationsmatrizen von CuCr_2O_4 (+ CuO) zu CuCrO_2 :

Für einige Kristalle (I):

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4 \begin{vmatrix} -1/2 & -1/4 & 0 \\ 1/2 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \text{CuCrO}_2$$

und hauptsächlich (II):

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4 \begin{vmatrix} 1/2 & 1/4 & 1/3 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -2/3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \text{CuCrO}_2$$

Die Beziehungen zwischen den Elementarzellen bei den wichtigsten Teilreaktionen sind in den entsprechenden Kapiteln illustriert.

Teil 2: Mikromorphologie der Produkte aus der Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2

Einführung und Problemstellung

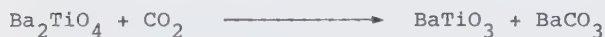
Ba_2TiO_4 wird bei der industriellen Herstellung von BaTiO_3 -Keramiken, welche durch die Calzinierung von TiO_2 mit BaCO_3 erfolgt, häufig als unerwünschtes Nebenprodukt gefunden. Diese Verunreinigung beeinflusst die piezoelektrischen Eigenschaften der BaTiO_3 -Keramiken negativ, und muss daher so entfernt werden, dass dadurch keine weiteren störenden Produkte entstehen. Da eine Verunreinigung mit bis gegen 5% BaCO_3 die Eigenschaften der Keramik noch nicht negativ beeinflusst, können auch grössere Ba_2TiO_4 -Anteile durch Tempern an Luft, oder effektiver unter CO_2 , entfernt werden, wobei Ba_2TiO_4 mit CO_2 unter Bildung von BaTiO_3 und BaCO_3 reagiert (86,87). Eine alternative, jedoch schwierigere Methode, ist die Umsetzung von Ba_2TiO_4 mit neu zugesetztem TiO_2 , wobei nach dem Tempern reines BaTiO_3 zurückbleibt (162).

Da BaTiO_3 als halbleitende Keramik eingesetzt wird, wurden vor allem seine elektrischen Eigenschaften eingehend erforscht (163). Bei Raumtemperatur ist BaTiO_3 ein p-Typ-Halbleiter. Bei tieferen Temperaturen muss jedoch auch die Leitfähigkeit über Ionendefekte auf inneren Oberflächen mitberücksichtigt werden.

In der Chemie der Ba-Ti-Oxide sind zahlreiche titanreiche Phasen bekannt, von denen alle ausser BaTi_4O_9 als Varianten eines kubisch dichtest gepackten Gitters aus Ba^{2+} und O^{2-} beschrieben werden können, wobei teilweise aber auch Leerstellen miteinbezogen werden müssen.

Als einzige bariumreiche Verbindung ist Ba_2TiO_4 (Barium-orthotitanat) bekannt, welches über Barium - Atome verbrückte isolierte TiO_4 - Tetraeder enthält (164). Diese Phase existiert in zwei Modifikationen (167), einer monoklinen und einer orthorhombischen, wobei letztere einer Ueberstruktur der monoklinen Form entspricht.

Bariumorthotitanat reagiert bei Temperaturen oberhalb 300°C langsam mit CO_2 zu BaTiO_3 und BaCO_3 :



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Temperaturerhöhung bis 650°C beschleunigt werden und bleibt darüber konstant.

Das aus der Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2 entstandene BaCO_3 beeinflusst auch in grösseren Mengen die Eigenschaften der BaTiO_3 - Keramik nicht. Da dies, neben dem neutralen elektrischen Verhalten von BaCO_3 , auch wesentlich von dessen Mikromorphologie und Verteilung abhängt, sollte in dieser Arbeit untersucht werden, wie diese Phase bezüglich dem BaTiO_3 - Gitter vorliegt, wie sie aus dem ursprünglich vorhandenen Ba_2TiO_4 entsteht, wie gross die gebildeten Kristallite sind, und wo sich diese bilden.

Um die Bildung von zwei völlig unterschiedlich aufgebauten Festkörpern aus einem Ausgangs-Festkörper und einem Gas verstehen zu können, ist es notwendig eine solche Reaktion auch mittels HREM im mikroskopischen Massstab zu untersuchen, wodurch neben Informationen über die Mikromorphologie, welche Phasenverteilung und -grösse beinhaltet, auch Aufschluss über Diffusions-Richtungen und -Wege im Kristallgitter und über die topotaktischen Orientierungs-Beziehungen erhalten werden können.

Strukturelle Daten

Für die Bildsimulationen und Auswertungen der Röntgenbeugungen wurden die folgenden Strukturdaten verwendet:

Ba₂TiO₄, monoklin (165), (166)

monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$

$a = 0.6096 \text{ nm}$, $b = 0.7681 \text{ nm}$, $c = 1.0545 \text{ nm}$, $\beta = 92.99^\circ$

$V = 0.4931 \text{ nm}^3$, $Z = 4$

Die Struktur von Ba₂TiO₄ wird als analog zur β -K₂SO₄-Struktur (168,169,170) beschrieben. Die isolierten TiO₄-Tetraeder sind über Bariumatome verbrückt.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Ba(1)	0.7654	0.8412	0.0754
Ba(2)	0.2279	0.4998	0.1994
Ti	0.7411	0.2798	0.0824
O(1)	0.7818	0.5066	0.0690
O(2)	0.5190	0.2366	0.1857
O(3)	0.9951	0.1757	0.1396
O(4)	0.6762	0.1801	-0.0733

Ba₂TiO₄, orthorhombisch (167)

Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_1nb$ (Nicht-Standardaufstellung von $Pna2_1$)

$a = 0.61070 \text{ nm}$, $b = 2.2952 \text{ nm}$, $c = 1.0540 \text{ nm}$

$V = 1.477 \text{ nm}^3$, $Z = 12$

Die Struktur ist wie das monokline Ba₂TiO₄ aus isolierten TiO₄-Tetraedern aufgebaut, welche über Barium-Atome verbrückt sind. Gegenüber dem monoklinen Ba₂TiO₄ wird jedoch die b-Achse verdreifacht und der monokline Winkel ist zu einem rechten geworden.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Ba(1)	0.740	0.28019	0.0757
Ba(2)	0.7612	0.61145	0.0775
Ba(3)	0.7850	0.94609	0.0745
Ba(4)	0.2546	0.16852	0.1995
Ba(5)	0.2860	0.50140	0.2008
Ba(6)	0.2375	0.83483	0.2010
Ti(1)	0.780	0.0948	0.0848
Ti(2)	0.757	0.4277	0.0843
Ti(3)	0.750	0.7598	0.0854
O(1)	0.524	0.0729	0.152
O(2)	0.998	0.0703	0.189
O(3)	0.809	0.1714	0.058
O(4)	0.801	0.0560	-0.065
O(5)	0.510	0.3927	0.144
O(6)	0.981	0.4159	0.195
O(7)	0.678	0.5021	0.056
O(8)	0.811	0.3899	-0.066
O(9)	0.533	0.7487	0.202
O(10)	1.004	0.7273	0.143
O(11)	0.808	0.8358	0.062
O(12)	0.684	0.7231	-0.064

Um von den angegebenen Atomlagen für $P2_1nb$ zur Standardaufstellung $Pna2_1$ zu gelangen, müssen die Parameter jeweils zyklisch vertauscht werden:

Dadurch wird

$x(P2_1nb)$ in $z(Pna2_1)$,
 $y(P2_1nb)$ in $x(Pna2_1)$ und
 $z(P2_1nb)$ in $y(Pna2_1)$ transformiert.

Die Struktur des orthorhombischen Ba_2TiO_4 ist ähnlich derjenigen von β - K_2SO_4 (168,169,170), zu welcher auch zahlreiche andere Verbindungen Analogien aufweisen.

BaTiO₃ (171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182)

tetragonal, Raumgruppe P4mm

a = 0.39856 nm, c = 0.40257 nm

V = 0.0639 nm³, Z = 1

Oberhalb 120°C bildet sich die kubische Hochtemperaturform von BaTiO₃ mit a = 0.40095 nm (183). BaTiO₃ bildet eine Perowskit-Struktur, deren eine Achse (c) bei Raumtemperatur verlängert ist. Barium und Sauerstoff bilden gemeinsam ein kubisch dichtest gepacktes Gitter. Titan befindet sich in den nur von Sauerstoffatomen umgebenen Oktaederlücken.

Die Atomlagen sind die folgenden:

Atom	x	y	z
Ba	0	0	0
Ti	1/2	1/2	1/2 + 0.015
O	1/2	1/2	-0.024
O	1/2	0	1/2 - 0.020

BaCO₃ (184), (185)

Orthorhombisch, Raumgruppe Pmcn (Nicht-Standard-Aufstellung von Pnma)

$a = 0.53126 \text{ nm}$, $b = 0.88958 \text{ nm}$, $c = 0.64284 \text{ nm}$

(Standardaufstellung Pnma: $a = 0.64284 \text{ nm}$, $b = 0.53126 \text{ nm}$,

$c = 0.88958 \text{ nm}$)

$V = 0.3038 \text{ nm}^3$, $Z = 4$

BaCO₃ kristallisiert im Aragonit-Typ (CaCO₃), einem Schichtgitter, in dem dichtest gepackte Bariumschichten mit Carbonat - Schichten abwechseln. Die planaren CO₃²⁻ - Ionen sind parallel zu den Schichten angeordnet.

Die Atomlagen sind die folgenden (Pmcn):

Atom	x	y	z
Ba	0	7/12	0
C	0	1/4	1/6
O	0	0.086	1/6
O	0.228	0.322	1/6

Für die Standard - Aufstellung dieser Raumgruppe (Pnma) müssen die Atomlagen bzw. die Achsen zyklisch vertauscht werden.

Dadurch wird

x bzw. a (Pmcn)	zu	y bzw. b (Pmna)	,
y bzw. b (Pmcn)	zu	z bzw. c (Pmna)	und
z bzw. c (Pmcn)	zu	x bzw. a (Pmna)	.

Präparatives

Ba₂TiO₄-Einkristalle

Einkristallines Ba₂TiO₄ wurde nach der von J.A.Bland (165) beschriebenen Methode hergestellt:

Eine Mischung von BaCl₂ (Merck, p.a), BaCO₃ (Merck, p.a) und TiO₂ (Anatas) (Fluka, purum) im molaren Verhältnis 5 : 5 : 1 wird in einem Platintiegel 20 Stunden bei 1340°C erhitzt und dann rasch abgekühlt. Die erhärtete Schmelze (BaCl₂ + BaCO₃) wird durch rasches Waschen mit destilliertem Wasser vom Tiegel abgelöst und das Produkt mit Ethanol nachgewaschen. Dabei entstehen ungefähr gleich viele dunkle, tetragonale BaTiO₃-Kristalle (Quader) und weisse bis hellbraune, plättchen- bis nadelförmige Kristalle von monoklinem Ba₂TiO₄, welche unter der Stereolupe von Hand herausgelesen werden können.

Werden die monoklinen Ba₂TiO₄-Kristalle zwei bis drei Tage bei 400°C an Luft getempert, bildet sich in einigen Fällen orthorhombisches Ba₂TiO₄. Dasselbe orthorhombische Ba₂TiO₄ kann erhalten werden, wenn bei der Präparation die Schmelze nur langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wird (Abkühlrate: kleiner als 50° pro Stunde) (167).

Ba₂TiO₄-Pulver für die Elektronenmikroskopie

In der Literatur ist keine Methode beschrieben, die zu reinem und feinteiligem Ba₂TiO₄ führt, welches direkt für die Elektronenmikroskopie verwendet werden könnte.

Wird jedoch einkristallines Ba₂TiO₄ gemörsert (bzw. unter flüssigem Stickstoff verrieben) bildet sich statt der erwarteten Bruchstücke nur mikrokristallines Material mit einer Teilchengrösse von weniger als 10 nm. Aufgrund der dabei entstehenden Fehlordnung war es nicht möglich, an solchem Material eine allfällige topotaktische Reaktion zu untersuchen.

Es musste daher eine geeignete Methode entwickelt werden, welche erlaubt, direkt genügend feinteilige, aber nicht allzu stark fehlgeordnete Kristallite herzustellen.

In einigen Literaturstellen, (186,187,188,189,190,191,192), wird die Möglichkeit beschrieben, Oxide als Mischfällungen aus Lösungen von Metallen mit organischen Liganden durch Hydrolyse mit anschliessender thermischer Zersetzung zu synthetisieren. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Metalle in beliebigen Verhältnissen gemischt werden können. Ein Problem besteht darin, dass Spuren von Kohlenstoffverbindungen eingebaut werden können. Um dies zu verhindern, muss ein Ligand gefunden werden, welcher beim Hydrolysieren vollständig entfernt werden kann.

Für die Präparation erwies sich die folgende, neu entwickelte Methode als die geeignetste:

25 g (182 mMol) Barium (in Stangen, Merck) (die genaue Grösse des Ansatzes richtet sich nach der kleinsten erhältlichen Menge von stangenförmigem Barium, welche je nach Lieferung variieren kann) wird mit Pentan vom anhaftenden Silikonöl gereinigt und unter Pentan eingewogen. Die ganze Bariumstange wird in 500 ml wasserfreiem Ethanol (Kunzmann 99%, zusätzlich mit einem frisch entwässerten Molekularsieb (Fluka, 0.3 nm) getrocknet) unter einem Stickstoffstrom von ca. 10 ml pro Minute gelöst. Die Reaktionszeit beträgt ungefähr 12 Stunden. Als Apparatur wird ein 1 Liter-Dreihalskolben mit Stickstoffeinlass, Rückflusskühler und Tropftrichter verwendet. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend ca. 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis alles ausgefallene Bariumethanolat, $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wieder gelöst ist. Dann wird unter fortwährendem Kochen 20.76 g (91 mMol) Titan-tetraethanolat, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, (Fluka, zur Synthese) gelöst in 100 ml wasserfreiem Ethanol, unter starkem Rühren zugetropft. Die Hydrolyse wird durch rasche Zugabe von 80 ml bidestilliertem Wasser erreicht, wobei eine feinteilige bis gallertartige Mischfällung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und BaTiO_3 mit einem mittleren Barium-/Titan-Verhältnis von 2 : 1 erhalten wird. Das überstehende Lösungsmittelgemisch wird unter Luftabschluss (N_2 -Fluss) abdestilliert und das erhaltene feinteilige Pulver bei 200°C während 2 Stunden unter Stickstoff getrocknet.

Bariumorthotitanat (Ba_2TiO_4) entsteht durch anschliessendes Tempern bei 450 - 500°C unter Sauerstoff während 48 Stunden.

Es bildet sich dabei feinteiliges, monoklines Ba_2TiO_4 , welches jeweils wenig orthorhombisches Ba_2TiO_4 enthält. Das Produkt ist weiss mit einem leichten Grünstich.

Durch Tempern bei 650°C kann, im Gegensatz zum einkristallinen Ba_2TiO_4 , der orthorhombische Anteil von Ba_2TiO_4 nur geringfügig vergrössert werden. Auf diesem Weg ist es jedoch nicht möglich, die orthorhombische Phase rein darzustellen.

Resultatübersicht

Thermogravimetrie

Ba_2TiO_4 reagiert mit CO_2 zu BaTiO_3 und BaCO_3 . Diese Reaktion läuft oberhalb von 300°C langsam ab und lässt sich durch Temperaturerhöhung bis ca. 650°C beschleunigen. Bei noch höheren Temperaturen konnte keine weitere Geschwindigkeitserhöhung mehr festgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch auch bei 600°C noch sehr gering. Der Umsatz beträgt bei 300°C ca. 0.2 % pro Stunde und bei 600°C ca. 2.2 % pro Stunde (Abb.34). Diese niedrige Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf einen Mechanismus hin, der grosse Diffusionswege erfordert. Die Reaktion ist frühestens nach 45 Stunden abgeschlossen.

% Reaktionsumsatz/h

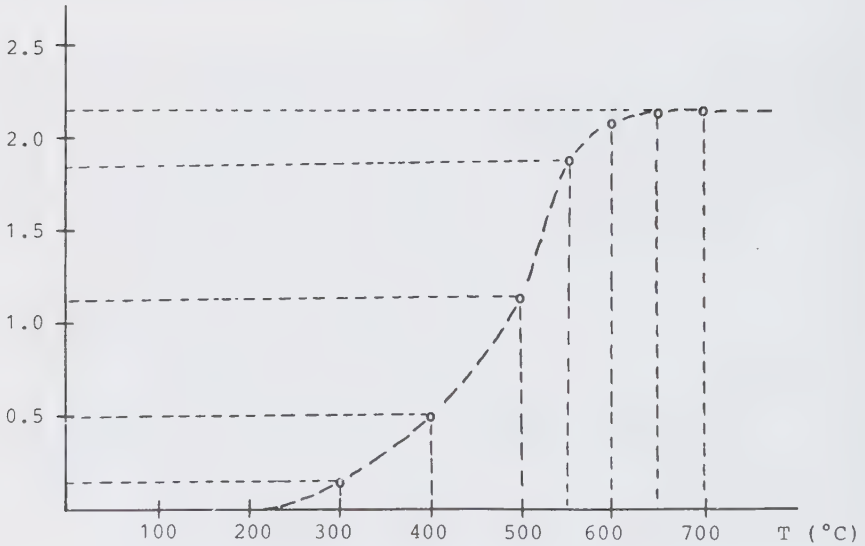


Abb.34: Die Kurve zeigt den auf der Thermowaage bestimmten stündlichen Reaktionsumsatz bei isothermen Bedingungen unter CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist, und keine Geschwindigkeitsveränderung während der Reaktion festgestellt wird, kann als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine Phasengrenzreaktion mit linearem Wachstum der Grenzschicht postuliert werden (193,194,195,196,197,198,199,200).

Auch der Verlauf der Herstellung von feinteiligem Ba_2TiO_4 wurde mit Hilfe der Thermowaage verfolgt.

Auf der Annahme basierend, dass nach der Hydrolyse nur die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen BaTiO_3 und Ba(OH)_2 vorliegen, wurde ein theoretischer Gewichtsverlust von 4.45 % berechnet. Dieser Wert wurde bei der Zersetzung unter N_2 , welche bei einer Heizrate von $2^\circ/\text{Min.}$ bei 390°C begann, nach 50 Minuten bei 490°C erreicht. Die Probe blieb nach dem berechneten Verlust gewichtskonstant.

Röntgenbeugung an Pulvern

Die Zusammensetzung der Produkte und Edukte, sowohl während der Darstellung von Ba_2TiO_4 aus den hydrolysierten Ethanolaten von Ba(II) und Ti(IV) , als auch der Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2 zu BaTiO_3 und BaCO_3 , wurde mittels Röntgenbeugung an Pulvern kontrolliert. In den Diagrammen der Hydrolyseprodukte wurden ausschliesslich breite Linien von BaTiO_3 und Ba(OH)_2 gefunden. Die Röntgenreflexe der an der Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2 zu $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$ beteiligten Verbindungen sind im unten wiedergegebenen Film sichtbar (Abb.35).

BaTiO_3 , BaCO_3 und Ba(OH)_2 wurden anhand der ASTM - Kartei (201), das monokline und das orthorhombische Ba_2TiO_4 anhand von berechneten d - Werten (160) aus Einkristalldaten identifiziert.

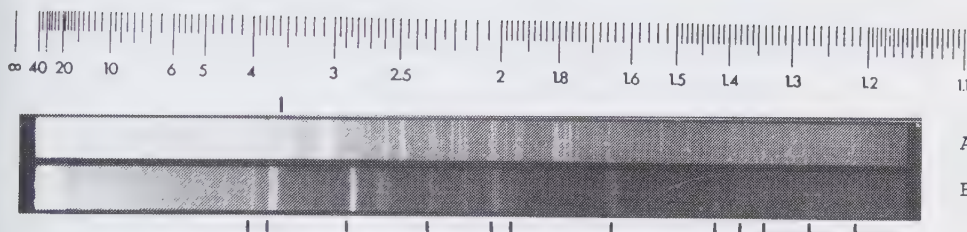


Abb.35: Der Film zeigt sowohl das bei der Herstellung von pulverförmigem Ba_2TiO_4 jeweils entstehende Gemisch der monoklinen und der orthorhombischen Phase als auch das durch die Reaktion mit CO_2 aus Ba_2TiO_4 entstandene Produkt, $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$. Skala: d in Å.

Auf Bahn A ist diejenige Linie des orthorhombischen Ba_2TiO_4 bezeichnet, welche nur dieser einen Phase entspricht. Die übrigen Reflexe gehören dem Diagramm der monoklinen Modifikation an, bzw. entsprechen einer Überlagerung der Diagramme der monoklinen und der orthorhombischen Modifikation.

Auf Bahn B sind die Linien von BaTiO_3 im Reaktionsprodukt markiert. Die nicht markierten Linien gehören alle zur BaCO_3 - Phase.

Einkristall-Röntgenbeugung

Die Reaktion der Ba_2TiO_4 - Einkristalle mit CO_2 wurde mittels Einkristallröntgenographie verfolgt. Dabei wurde wegen der direkten Vergleichbarkeit mit den Resultaten der Feinbereichs-Elektronenbeugungen ausschliesslich mit der Präzessionsmethode gearbeitet.

Zuerst wurden die unreaktierten Ba_2TiO_4 - Kristalle geröntgt. Mit Ausnahme der Morphologie der Kristalle, die in den meisten Fällen weisse Plättchen oder Stäbchen darstellen, konnten die Resultate von J.A.Bland (1965) für die monokline Form und von J.R.Günter, G.B.Jameson (1967) für die orthorhombische Modifikation bestätigt werden. Bei der monoklinen Modifikation wurde festgestellt, dass diese, wie auch in (1965) beschrieben wurde, stets an (010) verzwillingt ist. Als grösste Kristall-Fläche wurde bei den Plättchen jeweils die (001) - Ebene gefunden.

Anschliessend wurden Ba_2TiO_4 - Kristalle teilweise mit CO_2 umgesetzt. Auf den Präzessionsaufnahmen dieser Kristalle ist das scharfe Ba_2TiO_4 - Reflexmuster neben den diffusen Beugungsreflexen des BaTiO_3 zu erkennen. Dadurch ist es möglich, eine eindeutige Orientierung der Beugungsrichtungen des umgesetzten pseudomorphen Kristalls zum Eduktgitter des Ba_2TiO_4 anzugeben. Aus den teilweise reaktierten und den vollständig umgesetzten Ba_2TiO_4 - Kristallen (Abb.36 + 37) geht hervor, dass hauptsächlich folgende Reflexkoinzidenzen auftreten, was jedoch mit einer intensiven, mehrfachen Verzwillingung verknüpft ist:

Die folgenden Reflexe fallen nahezu zusammen:

Bei Ba_2TiO_4 und BaTiO_3 :

Ba_2TiO_4 (monoklin)		BaTiO_3
(200) ($d=0.3044$ nm)	mit	(1-10) ($d=0.2825$ nm)
(030) ($d=0.2560$ nm)	mit	(-1-11) ($d=0.2314$ nm)
(00-6) ($d=0.1757$ nm)	mit	(112) ($d=0.1642$ nm)

und bei Ba_2TiO_4 und BaCO_3 :

Ba_2TiO_4		BaCO_3 (Pnma)
(100) ($d=0.6096$ nm)	mit	(100) ($d=0.64284$ nm)
(010) ($d=0.7681$ nm)	mit	(001) ($d=0.88958$ nm)
(00-2) ($d=0.5272$ nm)	mit	(010) ($d=0.53126$ nm)

bzw. bei BaTiO_3 und BaCO_3 :

BaTiO_3		BaCO_3
(1-10)	mit	(200)
(-1-11)	mit	(003)
(112)	mit	(030)

woraus sich die folgenden Reflexkoinzidenzen ableiten lassen:

BaTiO_3		BaCO_3
(200)	mit	(21-2)
(020)	mit	(-21-2)
(001)	mit	(011)

Daraus ergeben sich die folgenden Topotaxiebeziehungen zwischen Ba_2TiO_4 und BaTiO_3

Ba_2TiO_4		BaTiO_3
(100)	//	(1-10)
(010)	//	(-1-11)
(001)	//	(-1-1-2)

und zwischen Ba_2TiO_4 und BaCO_3

Ba_2TiO_4		BaCO_3
(100)	//	(100)
(010)	//	(001)
(001)	//	(0-10) ,

bzw. die Beziehung für die epitaktische Bildung von BaCO_3 auf BaTiO_3 (siehe unten):

BaTiO_3		BaCO_3
(100)	//	(21-2)
(010)	//	(-21-2)
(001)	//	(011) .

Daraus lassen sich die folgenden Transformationsmatrizen für die Elementarzellen ableiten:

Für die Entstehung von BaTiO_3 aus Ba_2TiO_4

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{Ba}_2\text{TiO}_4} \left| \begin{array}{ccc} 1/2 & -1/3 & -1/6 \\ -1/2 & -1/3 & -1/6 \\ 0 & 1/3 & -1/3 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{BaTiO}_3}$$

und für die Entstehung von BaCO_3 aus Ba_2TiO_4

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{Ba}_2\text{TiO}_4} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{BaCO}_3}$$

sowie die Matrix für die epitaktische Aufwachsung von BaCO_3 auf dem gebildeten BaTiO_3

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix}_{\text{BaTiO}_3} \left| \begin{array}{ccc} 1 & -1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}_{\text{BaCO}_3}$$

Aus den Beugungen geht hervor, dass die Vorzugs-Orientierung von BaTiO_3 gegenüber Ba_2TiO_4 ausgeprägt ist. Daneben tritt aber auch eine Verzwillingung auf, die durch eine Drehung des Beugungsgitters um 90° um alle drei Raumdiagonalen von BaTiO_3 zustande kommt. Die aus Abb.36 und Abb.37 ermittelte Orientierung ist dabei bevorzugt. Die Indizierung der Präzessions-Röntgenbeugungen ist unten bei den Aufnahmen der vollständig umgesetzten Proben angegeben (Abb.36 und Abb.37).

Das bei der Reaktion ebenfalls entstehende BaCO_3 ist gegenüber dem Edukt weniger ausgeprägt orientiert, was sich in der grösseren Tendenz zur Ausbildung von Beugungsringen zeigt. Im Gegensatz zu den voll umgesetzten Kristallen kann bei den nur teilweise umgesetzten Kristallen (bis 50 % Reaktionsumsatz) noch keine Orientierung des BaCO_3 festgestellt werden.

Abb.36+37: Präzessions-Röntgenaufnahmen von vollständig umgesetztem Ba_2TiO_4 . Sowohl die Indizierung der Hauptrichtungen für BaTiO_3 und BaCO_3 als auch die ursprünglichen Lagen der Ba_2TiO_4 - Achsen sind am Rand der Beugungen eingezeichnet.

Die Verdrillung des BaTiO_3 ist dadurch erklärbar, dass der Kristall aus Individuen besteht, die durch Drehung um jeweils 90° um alle drei Hauptachsen des Eduktkristalls ineinander überführt werden können, wobei jeweils eine Orientierung bevorzugt auftritt. Diese Verdrillung ist plausibel, da bei der Zersetzung das nahezu kubische Gitter des BaTiO_3 (leicht tetragonal verzerrtes Perowskit-Gitter) entsteht, bei welchem keine dieser Achsen mehr deutlich ausgezeichnet ist.

Die Beugungen entsprechen einer Ueberlagerung der einzelnen Orientierungen, welche in Abb.38 a, BaCO_3 , und Abb.38 b, BaTiO_3 , gezeigt sind.

Abb.36: In dieser Kristallage ist bei BaTiO_3 die $[-1-11]$ -Orientierung und bei BaCO_3 die $[001]$ -Orientierung bevorzugt. Nur diese Orientierung ist in der Indizierung berücksichtigt.

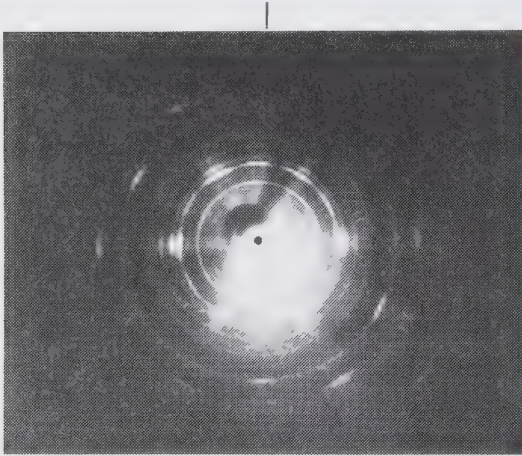
Abb.37: In der senkrecht dazu liegenden Kristallage ist bei BaTiO_3 die $[112]$ -Orientierung und bei BaCO_3 die $[010]$ -Orientierung bevorzugt. Nur diese Orientierung ist in der Indizierung berücksichtigt.

Abb.38 a+b: Simulierte Beugungen (102) aus denen sich die Beugungen in Abb.36 und Abb.37 zusammensetzen. Die hauptsächlich auftretenden Orientierungen sind: Abb.36: I und VII

Abb.37: III und IX

Alle anderen gezeigten Orientierungen sind ebenfalls in beiden Beugungen zu finden, jedoch deutlich schwächer.

00-1, $\text{Ba}_2\text{TiO}_4//112$, $\text{BaTiO}_3//010$, BaCO_3



100, $\text{Ba}_2\text{TiO}_4//$

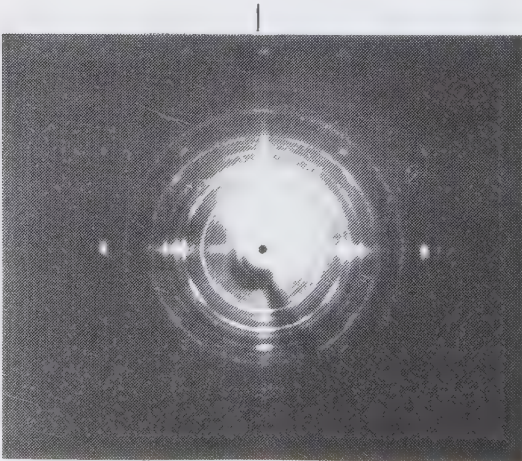
1-10, $\text{BaTiO}_3//$

100, BaCO_3

Abb.36: Präzessions-Röntgenaufnahme

BaTiO_3 , $[-1-11]$ -Orientierung; BaCO_3 , $[001]$ -Orientierung

010, $\text{Ba}_2\text{TiO}_4// -1-11$, $\text{BaTiO}_3//001$, BaCO_3

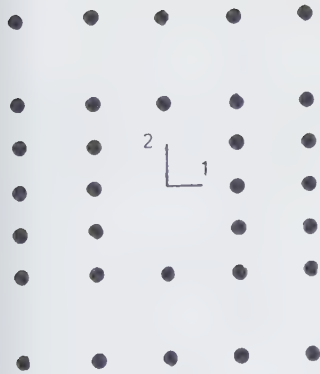


100, $\text{Ba}_2\text{TiO}_4//$

1-10, $\text{BaTiO}_3//$

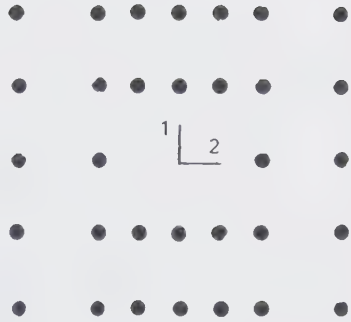
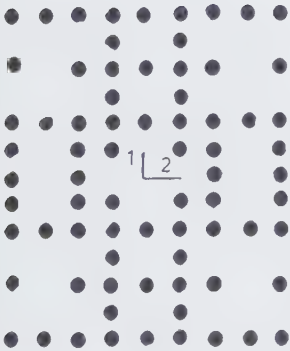
100, BaCO_3

Abb.37: Präzessions-Röntgenaufnahme: BaTiO_3 : $[112]$, BaCO_3 : $[010]$



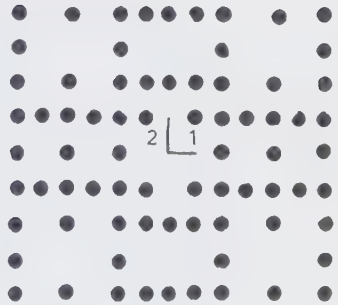
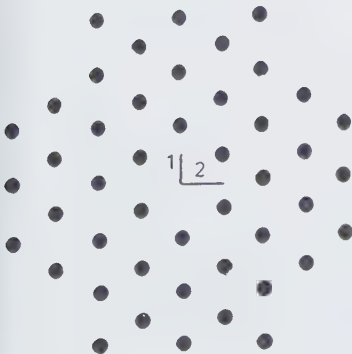
$$1 = 100$$

$$2 = 010$$

III(001); BaCO₃

$$1 = 001$$

$$2 = 100$$

IIIIV(010); BaCO₃

$$1 = 001$$

$$2 = 010$$

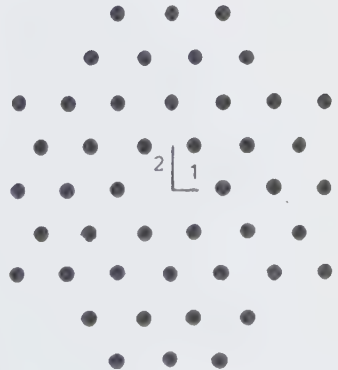
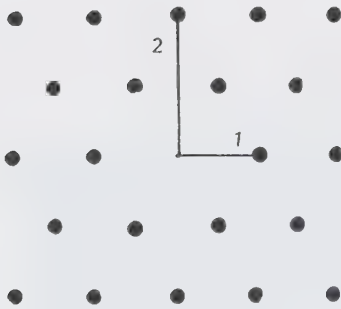
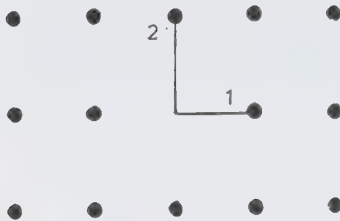
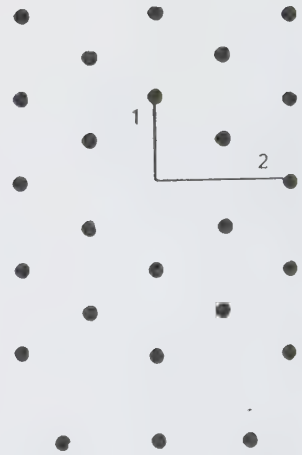
VVI(100); BaCO₃

Abb.38a: BaCO₃, simulierte Beugungen zu Abb.36 und Abb.37



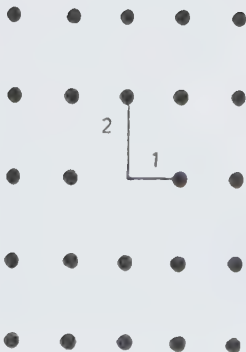
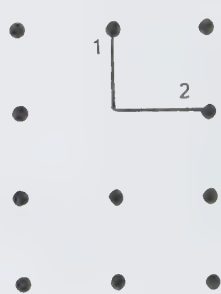
$$1 = 1-10$$

$$2 = 112$$

VIIVIII
 $(-1-11); \text{BaTiO}_3$


$$1 = 1-10$$

$$2 = -1-11$$

IXX
 $(112); \text{BaTiO}_3$


$$1 = -1-10$$

$$2 = 001$$

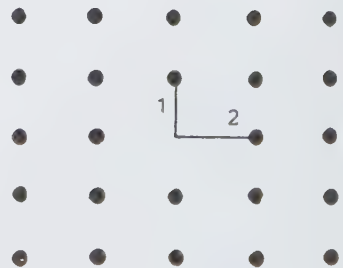
XIXII
 $(1-10); \text{BaTiO}_3$

Abb.38 b: BaTiO_3 , simulierte Beugungen zu Abb.36 und Abb.37

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) und

ELNES (Energy Loss Near-Edge Structure)

Einführung

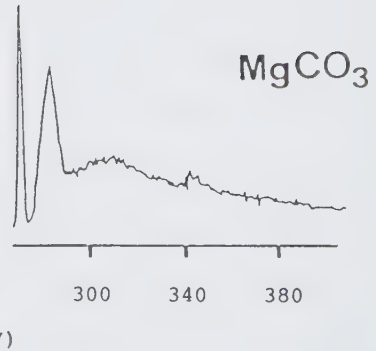
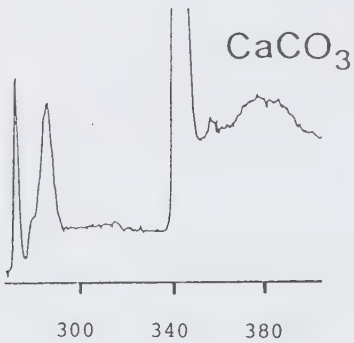
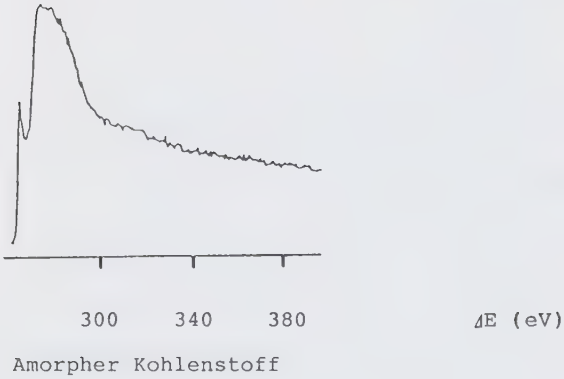
Im Elektronenmikroskop kann an dünnen Objekten eine Elementanalyse mittels der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie durchgeführt werden (202,203,204,205,206,207). Diese Spektren zeigen bei $E = E_I$ ($I=K,L,M$) einen starken Anstieg (Absorptionskante) mit einem abfallenden Ausläufer zu grösseren E . Die Energieverluste, welche bei E grösser als E_I auftreten, entstehen durch Anregung von Elektronen aus einer inneren Schale in unbesetzte bindende Zustände (Feinstrukturen). Aus diesen EEL-Spektren werden wichtige analytische Informationen im Energiebereich zwischen 100 und 1000 keV über Art der Atome und deren Bindungszustände erhalten.

Besonders organische Substanzen zeigen eine vom Molekülbau abhängige Feinstruktur (208). Bei Metallen kann eine Verbreiterung der Kante durch Anregung von bindenden Elektronen in freie Zustände oberhalb des Fermi-niveaus beobachtet werden (209).

Heute ist die EEL-Spektroskopie eine bedeutende Methode zur chemischen Mikroanalyse auch von leichten Elementen, welche eine hohe räumliche Auflösung erreicht (210,211). Während der letzten Jahre wurden grosse Anstrengungen unternommen, um die EEL-Spektren zu quantifizieren (212,213) und deren Feinstrukturen in Abhängigkeit der chemischen Umgebung von Atomen zu erfassen (214).

So ist es heute möglich, zwischen dem amorphen Kohlenstoff der Trägerfolie der EM-Netzchen und Kohlenstoff in Form von Carbonat-Ionen deutlich zu unterscheiden. (Abb.39)

Ergebnisse



Carbonat-Kohlenstoff

Abb.39: In der oberen Kurve ist das EEL-Spektrum von amorphem Kohlenstoff und darunter zwei verschiedene Carbonat-Kohlenstoff-Spektren gezeigt, worin der Carbonat-Kohlenstoff deutlich an der charakteristischen Feinstruktur erkennbar ist.

Je dicker die Probe ist, desto weniger heben sich die charakteristischen Peaks aus dem Untergrund hervor und desto schlechter wird ihre Feinstruktur aufgelöst.

Bei Proben grösserer Dicke können daher die meisten analytischen Informationen nur noch aus EDX - Spektren gewonnen werden (Vergl. das folgende Kapitel über "EDX"), da die EEL-Spektren im Transmissionsmodus des EM aufgenommen wurden.

Abb.40:

Abb.40a: EEL-Spektrum von reinem BaTiO_3 als Standard. Die charakteristischen Absorptionen der darin enthaltenen Elemente (Ba, Ti, O) sind deutlich sichtbar.

Abb.40b: EEL-Spektrum von BaCO_3 . Auf den drei Ausschnitten des Spektrums sind die einzelnen charakteristischen Absorptionskanten der vorliegenden Atome erkennbar. Die C-K-Kante zeigt eine Feinstruktur mit zwei Peaks, was charakteristisch für die Anwesenheit von CO_3^{2-} ist (Vergl.: Abb.39).

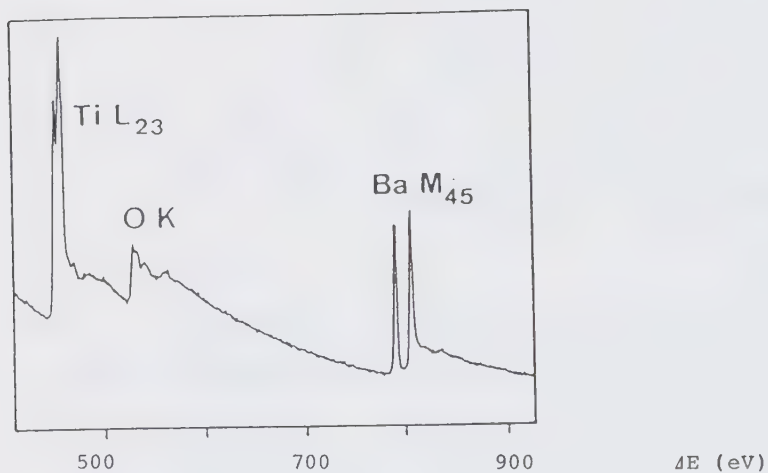


Abb.40a: EEL-Spektrum von BaTiO₃ als Standard

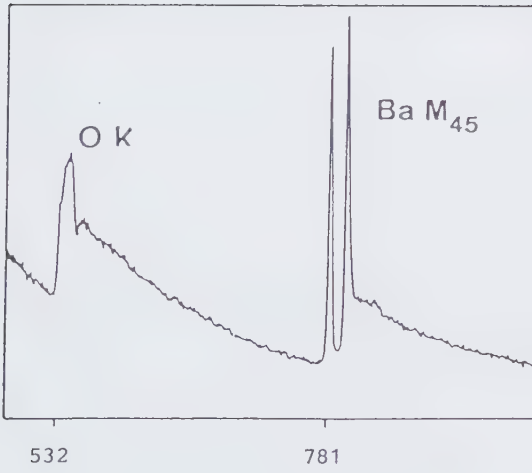
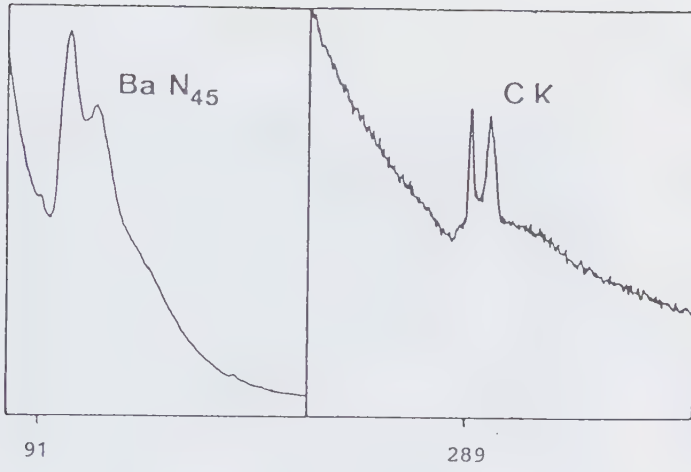


Abb.40b: EEL-Spektrum von BaCO₃ als Standard

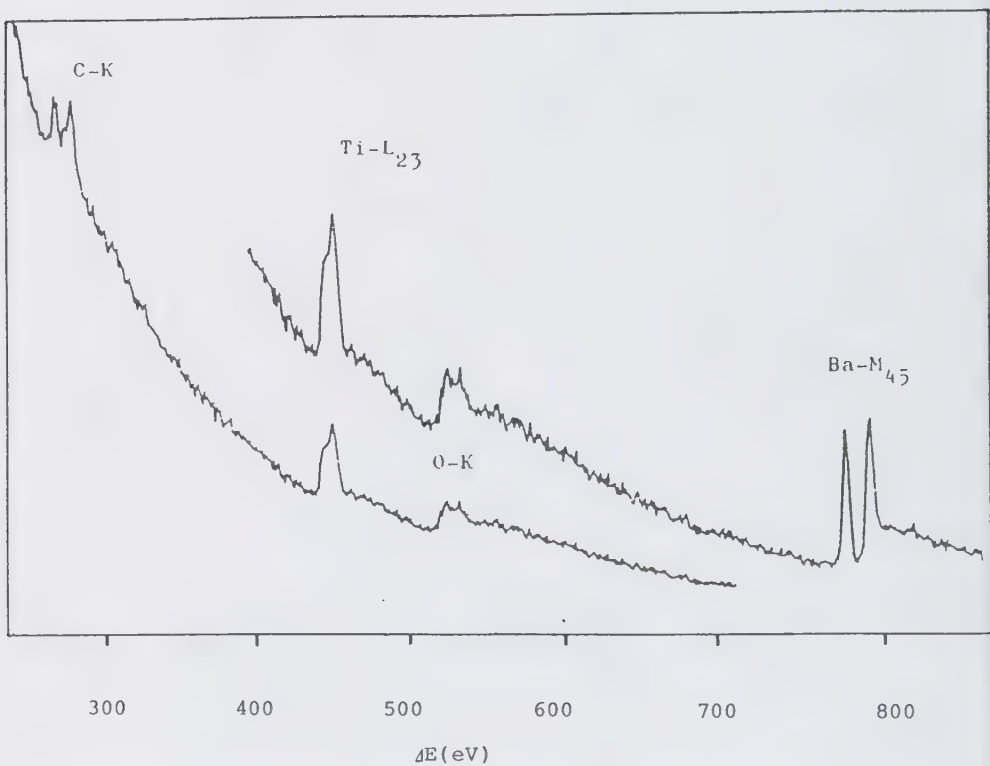


Abb.41: EEL-Spektrum des zweiphasigen Reaktionsproduktes $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, welches sich aus der Ueberlagerung der Spektren der reinen Phasen ergibt.

Wie an dem in Abb.42 sichtbaren Kristallagglomerat gezeigt werden konnte, bestehen die kleinen Kügelchen aus BaTiO_3 und die grösseren Kristallite aus BaCO_3 .

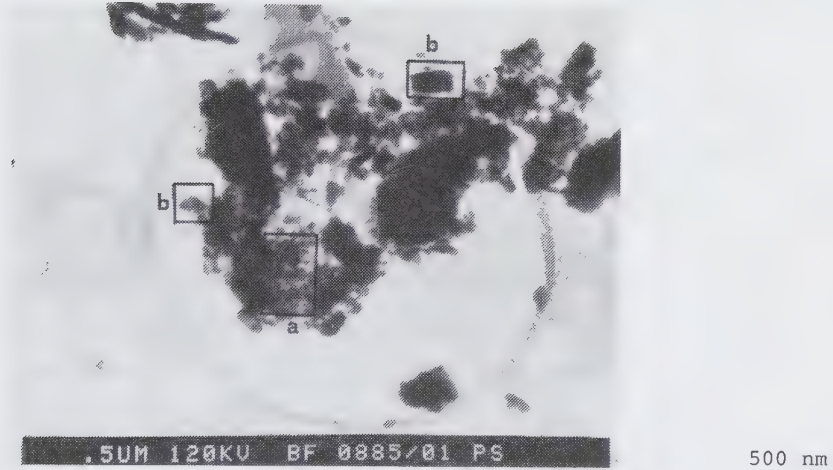


Abb.42: Kristallagglomerat von dispergiertem Reaktionsprodukt.

Ueberwiegend aus BaTiO_3 (a) resp. BaCO_3 (b) bestehende Bereiche sind bezeichnet.

In den intakten Kristallagglomeraten, die pseudomorph nach Ba_2TiO_4 geformt sind (Abb.47), konnte mit EELS nur gezeigt werden, dass die aus den Randpartien herausragenden Kristallnadelchen aus reinem BaCO_3 bestehen. Um Aussagen über das Innere des Kristalliten zu machen, war dieser jedoch zu dick.

Um auch Informationen über das Innere solcher intakter Kristallitagglomerate zu gewinnen, mussten diese zusätzlich mit EDX im STEM - Betrieb untersucht werden.

EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays)Einführung (202,203,204)

Die durch den Elektronenstrahl induzierte Röntgenstrahlung besteht aus der Bremsstrahlung (Kontinuum) und dem Linienspektrum (charakteristische Strahlung). Durch Beschuss mit dem energiereichen Elektronenstrahl werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome (K,L,M) herausgeschlagen. Beim Wiederauffüllen aus äusseren Schalen werden definierte Energiebeträge in Form von Röntgenstrahlung frei. Diese freiwerdenden Energien (bzw. die Wellenlänge der Strahlung) sind für jedes Atom charakteristisch und können zu analytischen Zwecken gemessen werden. Da zwischen der Quanten-Energie E_x der Strahlung und deren Wellenlänge (λ) die einfache Beziehung

$$E_x = h \cdot \nu \quad \text{und} \quad \nu = c/\lambda$$

besteht, kann die Analyse entweder wellenlängendispersiv (WDX) oder energiedispersiv (EDX) erfolgen.

Die heute bevorzugte Analysenmethode in der Elektronen-Mikroskopie ist die energiedispersive (EDX), da bei ihr das gesamte Spektrum gleichzeitig erfasst werden kann, wogegen bei der wellenlängendispersiven Methode (WDX) jeweils nur ein Element gleichzeitig, jedoch mit grösserer Empfindlichkeit und Auflösung, analysiert werden kann.

Das daneben auftretende Kontinuum, welches durch Abbremsung der Elektronen im Coulombfeld der Atomkerne zustandekommt, bildet einen Untergrund, welcher für die quantitative Analytik abgezogen werden muss.

Da mit EDX im STEM - Modus gearbeitet und somit die rückgestreute Röntgenstrahlung gemessen werden kann, erlaubt es dieses Verfahren, auch an dickeren Probenstellen elementspezifische Analytik zu betreiben. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist dabei relativ gross. Daher ist es auch möglich unzerstörte Kristallitagglomerate so zu untersuchen, wie sie sich bei der Reaktion von feinteiligem Ba_2TiO_4 mit CO_2 bilden.

Bei Proben, die gleichzeitig Barium und Titan enthalten, sind quantitative Aussagen über das Barium/Titan - Verhältnis jedoch schwierig, weil sowohl der Haupt- als auch der erste Nebenpeak von Barium mit denjenigen des Titans zusammenfallen. Da aber die Höhenverhältnisse dieser beiden Peaks für die beiden Elemente unterschiedlich sind, kann daraus dennoch eine halbquantitative Aussage über das Mengenverhältnis von Barium zu Titan abgeleitet werden. Die Höhe des ersten Peaks im Verhältnis zum zweiten wird umso grösser, je mehr Titan sich in der Probe befindet (Abb.43 - 46).

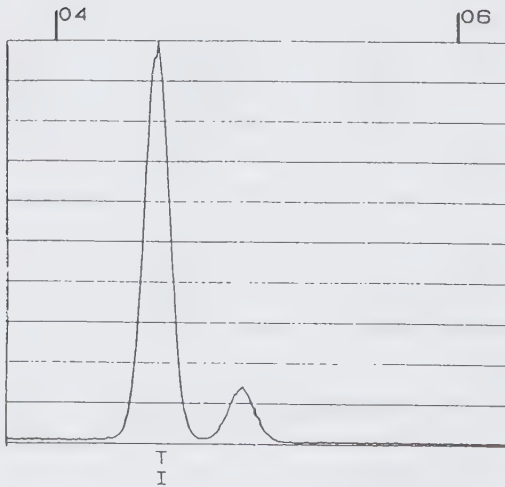
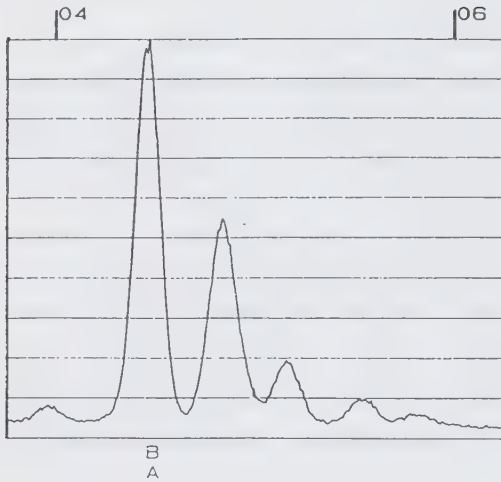
Ergebnisse

Abb.43: Das Verhältnis der Peakhöhen des ersten zum zweiten Peak beträgt für Titan 1 : 0.15 und für Barium 1 : 0.55

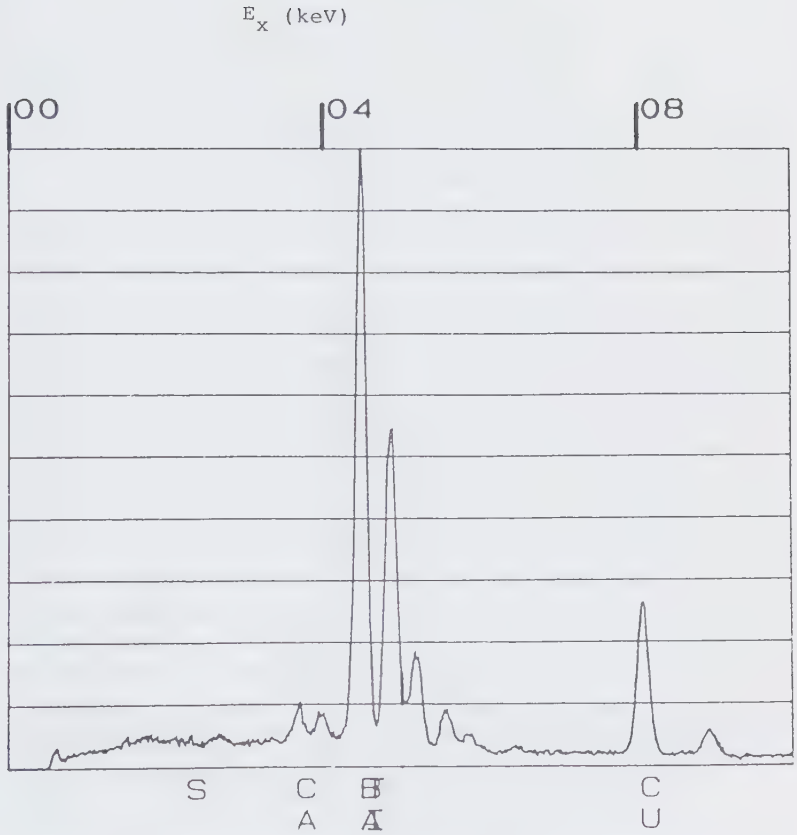


Abb.44: BaCO_3 ($\text{Ba} : \text{Ti} = 1 : 0$), Bariumcarbonat, zeigt das gleiche Höhen-Verhältnis des ersten zum zweiten Peak (ca. 1:0.55), wie der Bariumstandard.

Der Kupfer-Peak stammt vom EM-Trägernetzchen.

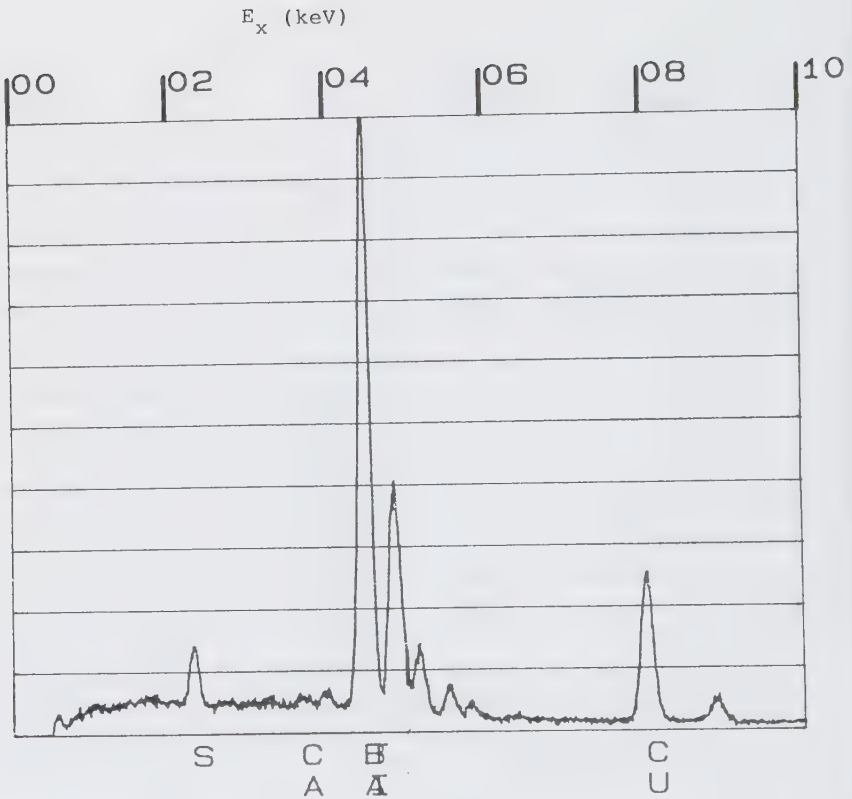


Abb.45: Reines Ba_2TiO_4 (Ba : Ti = 2 : 1), Bariumorthotitanat, zeigt ein Verhältnis der Peakhöhen von 1 : 0.4.

Die Erniedrigung des zweiten Peaks ist auf die Gegenwart von Titan zurückzuführen.

Der Kupfer-Peak stammt vom EM-Trägernetzchen.

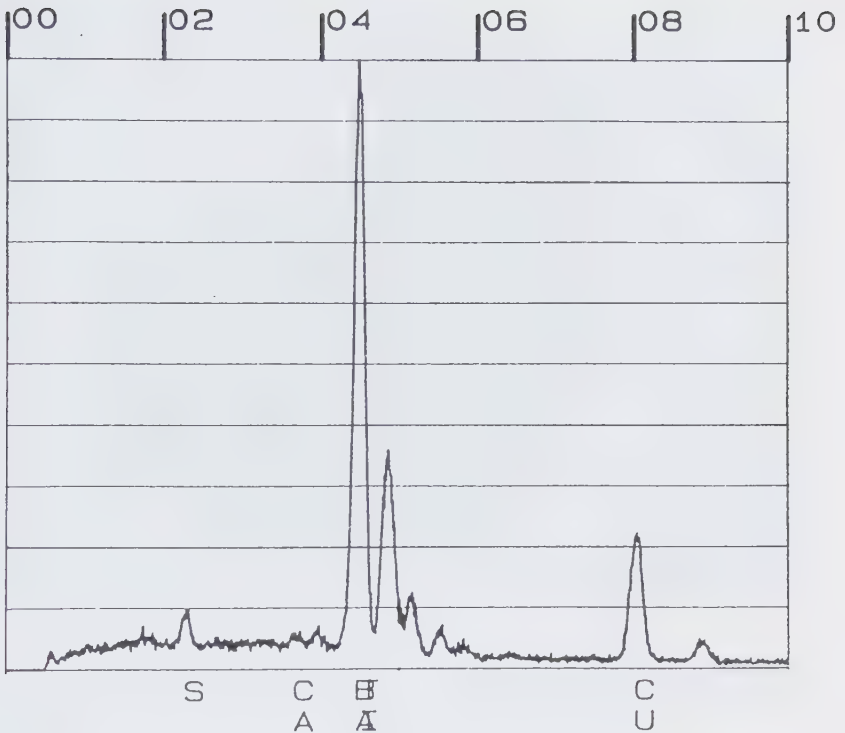


Abb.46: Reines BaTiO_3 ($\text{Ba} : \text{Ti} = 1 : 1$), Bariumtitanat, zeigt ein Verhältnis der Peakhöhen von $1 : 0.35$. Skala: E_x (keV)
 Die weitere Erniedrigung des zweiten Peaks ist auf den höheren Anteil von Titan zurückzuführen.
 Der Kupfer-Peak stammt vom EM-Trägernetzchen.

Anhand dieser Spektren (Abb.44-46) konnte durch das in Abb.47 gezeigte Kristallitagglomerat ein Profil gelegt werden. An den bezeichneten Stellen wurde jeweils das Höhen-Verhältnis des ersten zum zweiten charakteristischen Peak von Barium und Titan bestimmt, welches eine Lokalisierung der Komponenten, BaTiO_3 und BaCO_3 , ermöglicht.

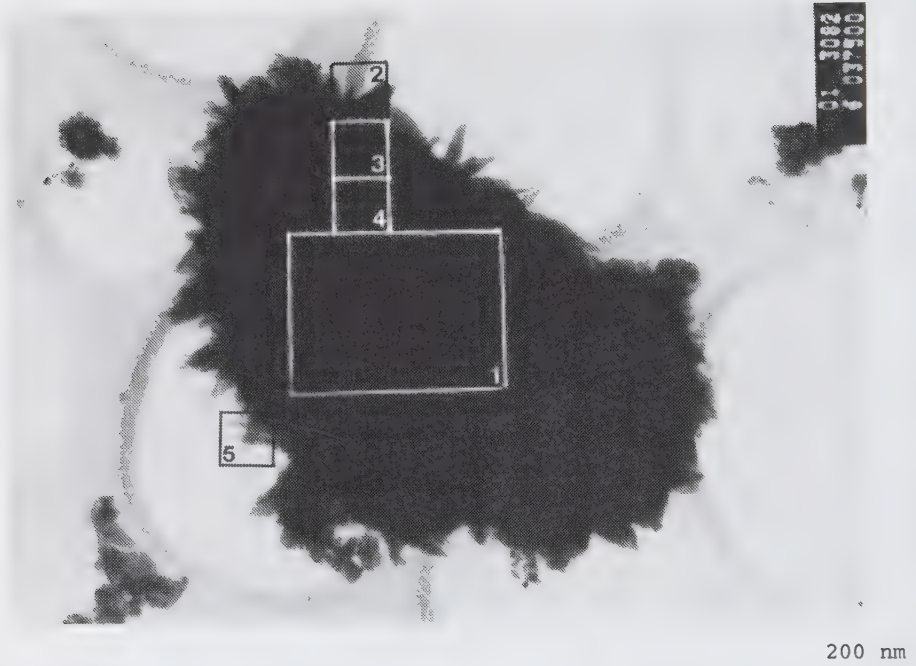


Abb.47: Ungemörsertes Kristallitagglomerat von BaTiO_3 und BaCO_3 , wie es durch die Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2 entstanden ist.

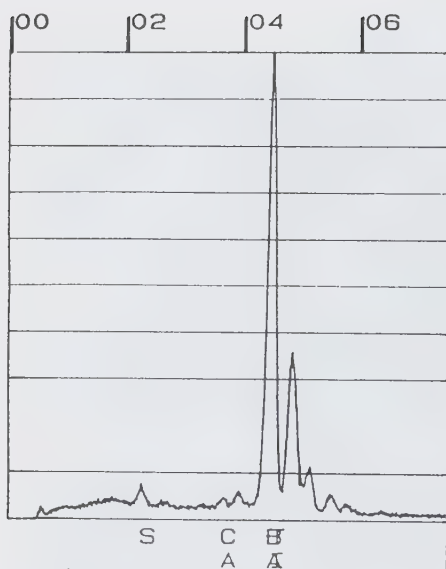
Die eingezeichneten Ausschnitte wurden mittels EDX auf Barium und Titan untersucht. Am Rand des Kristallithaufens ragen überall Kristallitnadelchen heraus. An den Probenstellen 2 und 5 wurden solche einzeln untersucht. Da sie genügend dünn waren, konnten sie zusätzlich mit EEL-Spektroskopie erfasst werden.

Abb.48: Die entsprechend den oben eingezeichneten Probenstellen (Abb.47) numerierten Spektren zeigen die Analysen an diesem Kristallagglomerat.

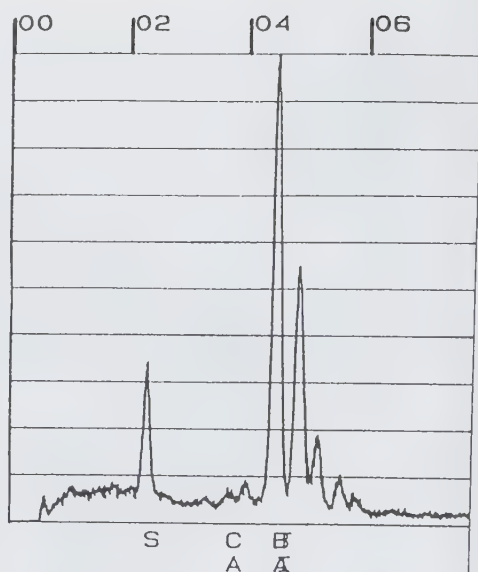
Die EDX - Spektren an den Probenstellen 1, 3 und 4 entsprechen aufgrund der Peakhöhenverhältnisse einem Gemisch von BaCO_3 und BaTiO_3 .

Das EDX - Spektrum der Probenstelle 2 zeigt reines BaCO_3 . Probenstelle 5 besteht aus nahezu reinem BaCO_3 mit Spuren von BaTiO_3 .

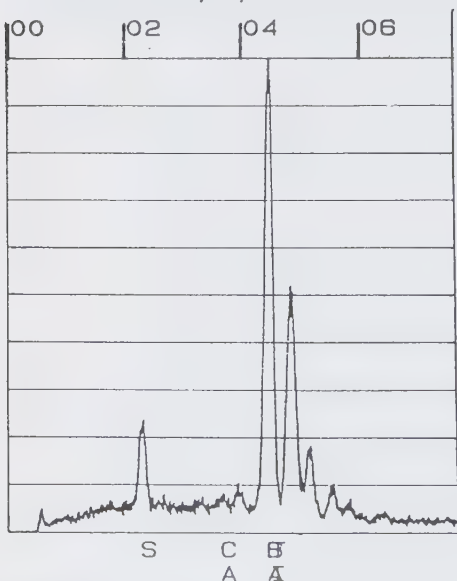
Das Spektrum des gesamten Kristalllithaufens zeigt wie erwartet ein Peak-Verhältnis, welches zwischen demjenigen von BaCO_3 und BaTiO_3 liegt, was bedeutet, dass ein Gemisch beider Phasen vorliegt.



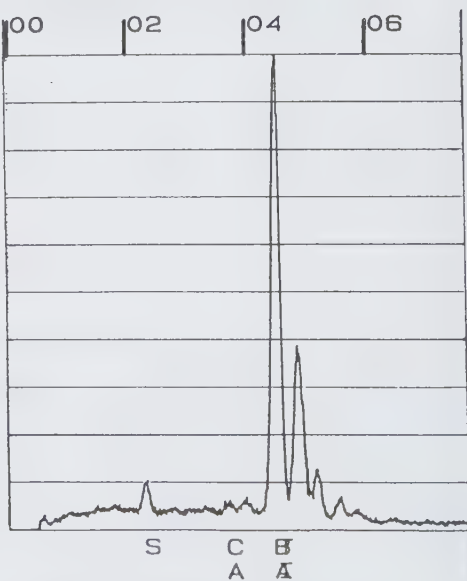
Probestellen 1, 3, 4



Probestelle 2



Probestelle 5



Gesamter Kristallithaufen

Abb.48: EDX am Kristallithaufen aus Abb.47 (Skalen: E_x (keV))

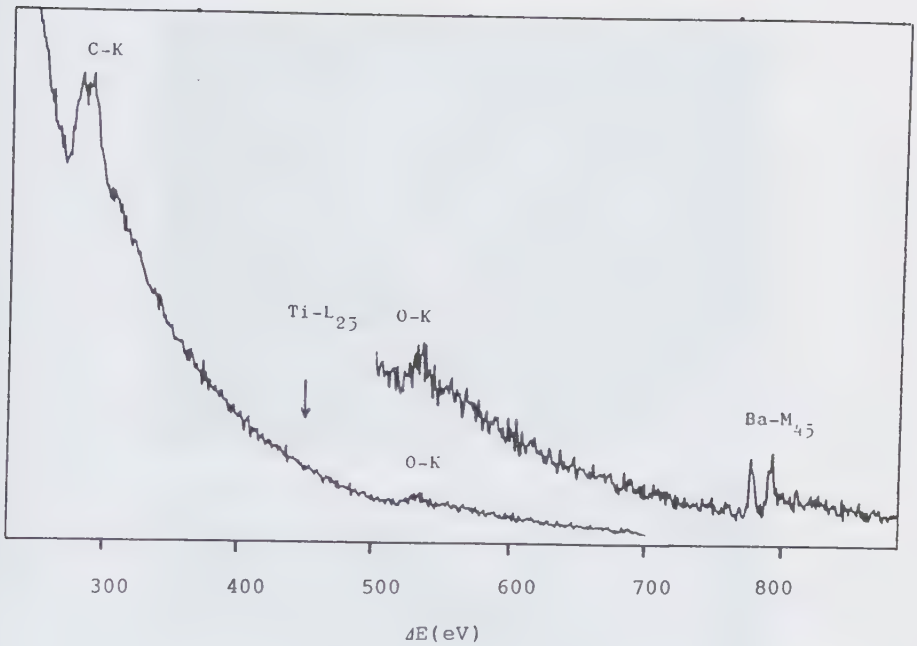


Abb.49: EEL - Spektrum der Probenstellen 2 und 5. Der Befund, dass kein Titan vorliegt und die Kohlenstoff-K-Kante die typische Aufspaltung für Carbonat-Kohlenstoff aufweist, beweist, dass die Kristallitnadeln aus reinem BaCO_3 bestehen.

Von der Oberfläche dieses Kristallithaufens wurde zusätzlich ein Raster-Rückstreuelektronenbild aufgenommen (Abb.50).

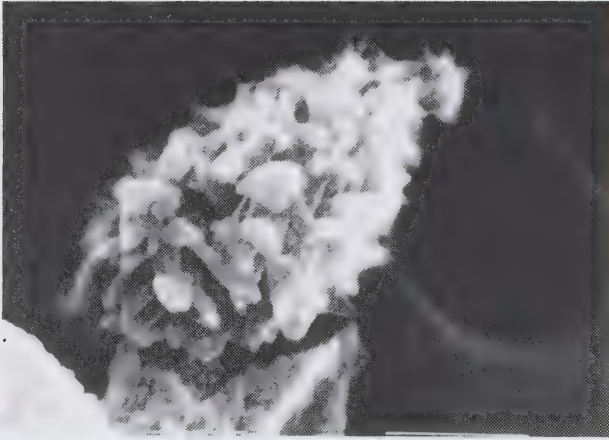


Abb.50 a

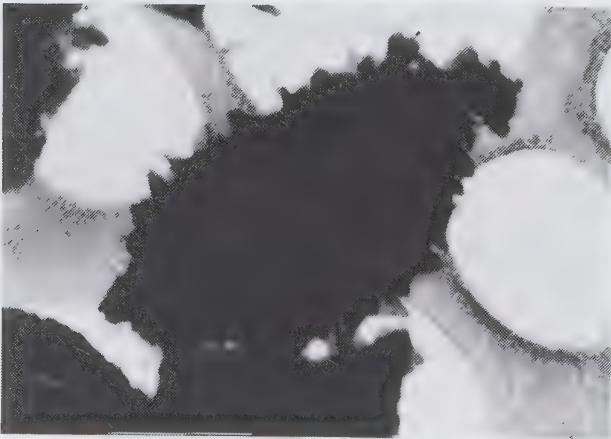


Abb.50 b

500 nm

Abb.50 a: Diese Rückstreuelektronen-Aufnahme zeigt, dass die in der Transmissions-Elektronenmikroskopie sichtbaren Kristallitnadeln von BaCO_3 nicht nur seitlich, sondern auch oben aus dem Kristallithaufen herausragen. Dies belegt, dass Bariumcarbonat an der gesamten Kristallperipherie aufgewachsen ist.

Abb.50 b: TEM-Aufnahme des Kristallitagglomerats zum Vergleich.

Versuche zur Quantifizierung der EDX - Untersuchungen

Mit den Daten aus den oben gezeigten EDX - Spektren konnten halb-quantitative Berechnungen durchgeführt werden. Da für eine vollständige Quantifizierung keine geeigneten Ba- und Ti-Standards zur Verfügung stehen, wurde eine standardlose Quantifizierung mit der Cliff-Lorimer Methode durchgeführt (215). Dafür konnte die sogenannte "Thin film approximation" verwendet werden (216), weil die Ba-L- und die Ti-K-Röntgenlinien nahezu den gleichen Streuquerschnitt aufweisen (217), wodurch auch bei dicken, nicht durchstrahlbaren Probenstellen keine Absorptionskorrektur erforderlich ist.

Zuerst wurde der Bremsstrahlungsuntergrund mit einer digitalen Filtermethode (top hat function) abgezogen (218), worauf die Peaks mit Spektren von reinem Barium und Titan gefittet wurden.

Die k_{AB} -Faktoren für Ba und Ti wurden mit der "Thin film software" des EDAX - Systems PV9100 berechnet ($k_{TiFe} = 0.907$, $k_{BaFe} = 3.19$). Obwohl aufgrund der starken Linienüberlappung und der unregelmäßigen Morphologie der Teilchen die Ergebnisse nur als halb-quantitativ zu werten sind, ist folgender Trend klar zu erkennen: Am Rand der Kristallite befindet sich nur Ba in Form von $BaCO_3$, im Korninneren dagegen Ba und Ti nebeneinander.

Die folgende Tabelle zeigt die quantifizierten EDX - Ergebnisse für das Teilchen in Abb.47:

Zone	at% Ba	at% Ti	Zusammensetzung
1	63.4	36.6	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
2	100	-	BaCO_3
3	67.3	32.7	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4	60.3	39.7	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$ (Ueberschuss von BaTiO_3)
5	91.6	8.4	BaCO_3 + wenig BaTiO_3
Gesamtanalyse	63.7	36.3	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
Theoretisch	66.7	33.3	
(für BaTiO_3 und BaCO_3 im Verhältnis 1 : 1)			

Unter den Annahmen, dass BaCO_3 aussen den ganzen Kristallit gleichmässig bedeckt, und die Agglomerate zu dick sind, um von den Elektronen durchstrahlt zu werden, ist es plausibel, dass der Ba - Gehalt niedriger als erwartet ausfällt, da die an der unteren Seite des Kristallithaufens gewachsenen BaCO_3 - Kristallite nicht vollständig erfasst werden können.

Die zur Beurteilung der Qualität der Messungen herangezogene quantitative Auswertung der EDX - Spektren von Ba_2TiO_4 ergab einen stärkeren Barium-Ueberschuss ($\text{Ba}:\text{Ti} = 72-76 \text{ at\%} : 28-24 \text{ at\%}$) gegenüber der erwarteten Zusammensetzung ($\text{Ba}:\text{Ti} = 66.7 \text{ at\%} : 33.3 \text{ at\%}$), was wahrscheinlich auf Fehler bei der Entfaltung der überlappenden Ba-L- und der Ti-K- Röntgenlinien und auf die nur aus Berechnungen bekannten Streufaktoren (k_{AB} -Faktoren) für Ba und Ti zurückzuführen ist.

Diese Messungen können mit den Untersuchungen an den $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$ - Agglomeraten korreliert werden. Dadurch wird dort der gefundene Bariumgehalt nochmals verringert, was bestätigt, dass nicht alles BaCO_3 erfasst werden kann.

Für die Elektronenenergieverlustspektroskopie standen dagegen gute Standards zur Verfügung (BaCO_3 und TiC). Mit diesen konnten die partiellen Streuquerschnitte für Ba und Ti bestimmt werden (219), (220):

$$\sigma_{\text{Ba},\text{M}} = 1.864 \cdot 10^{-21}$$

$$\sigma_{\text{Ti},\text{L}} = 4.088 \cdot 10^{-21}$$

(für $E_0 = 120 \text{ kV}$, $\Delta = 50 \text{ eV}$, $\alpha = 2.4 \text{ mrad}$, $\beta = 5.9 \text{ mrad}$)

Damit ist die Quantifizierung des Ba/Ti - Verhältnisses auch aus den EEL- Spektren möglich. Für die unter flüssigem Stickstoff gemörserten Ba_2TiO_4 - Proben ergab sich ein Ba : Ti - Verhältnis von 70.2-70.4 at% Ba : 29.6-29.8 at% Ti, was verglichen mit dem erwarteten Wert (66.7 % Ba, 33.3 % Ti) jedoch auch zu hoch ist, was wahrscheinlich auf die unterschiedliche Morphologie der verriebenen Teilchen zurückgeführt werden kann.

Obwohl mit diesen Proben demnach keine genaue Quantifizierung möglich ist, können aus den Messungen durch den klar erkennbaren Trend doch eindeutig diejenigen Stellen ermittelt werden, welche aus reinem BaCO_3 bestehen. Aus den übrigen Analysen können zudem die Stellen bezeichnet werden, welche aus einem Gemisch von BaTiO_3 und BaCO_3 bestehen, da dort das Verhältnis der Peakhöhen zwischen denjenigen von reinem BaTiO_3 und reinem BaCO_3 liegt.

Für eine vollständige Quantifizierung müsste ein zusätzlicher Korrekturfaktor eingeführt werden, welcher jedoch nur mit geeigneten Ba- und Ti-Standards ermittelt werden kann, und welcher die unterschiedlichen Teilchengrößen mitberücksichtigt.

Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie (HREM)

HREM an Ba_2TiO_4

Da es bei den Pulverproben nicht möglich war, eine der beiden Modifikationen des Ba_2TiO_4 (monoklin und orthorhombisch) rein darzustellen, liegen beide stets nebeneinander vor. Die orthorhombische Phase kann an ihrer Ueberstruktur mit Verdreifachung der b-Achse erkannt werden.

Aufgrund der HREM - Untersuchungen stellte es sich heraus, dass alle gut durchstrahlbaren Probenstellen, d.h. die kleineren Kristallite, nur aus monoklinem Ba_2TiO_4 bestehen. Bei grösseren Teilchen (über 500 nm Durchmesser) konnte allerdings vereinzelt das Vorliegen der Ueberstruktur festgestellt werden (Abb.51-54). Die meisten Kristallite dieser Modifikation sind jedoch so dick, dass sie nur knapp durchstrahlt werden können und deshalb nur ausnahmsweise hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahmen an den Kristalliträndern möglich sind.

Abb.51: Uebersichtsaufnahme eines grösseren Ba_2TiO_4 -Kristalliten. Im eingezeichneten Ausschnitt konnte die orthorhombische Ueberstruktur abgebildet werden.

Abb.52: Beugung des oben eingezeichneten Kristallbereiches. Die Beugung ist für die [001] - Orientierung von orthorhombischem und monoklinem Ba_2TiO_4 indiziert. Die schwachen Ueberstrukturreflexe sind deutlich erkennbar.

Abb.53: Das Bild zeigt einen Kristallausschnitt, der aufgrund seiner Dicke für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie noch knapp geeignet ist. Der eingerahmte Ausschnitt wurde fotografisch nachvergrössert.

Abb.54: Die Vergrößerung des oben eingerahmten Bereiches zeigt die Ueberstruktur von Ba_2TiO_4 (orthorhombisch) (Bereich 1) neben monoklinem Ba_2TiO_4 (Bereich 2). Die Bildsimulation und die optische Beugung der orthorhombischen Phase sind in das Bild eingefügt. Letztere stimmt mit der Elektronenbeugung überein. Die Bildsimulation zeigt die gleiche Ueberstruktur wie die HREM - Aufnahme.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 26.3 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

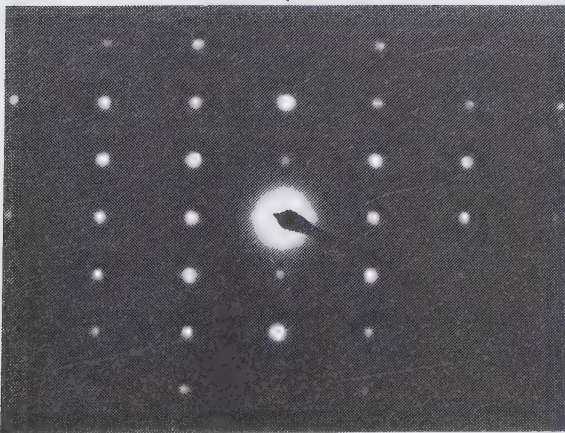
Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"



Abb.51: Ba_2TiO_4 , orthorhombisch, Uebersicht

200 nm

100



010

Abb.52: Ba_2TiO_4 , SAED, orthorhombisch und monoklin, [001]-Orientierung

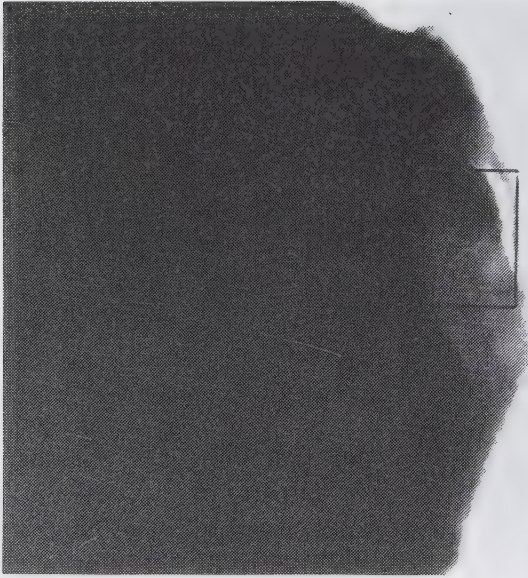


Abb.53: Ba₂TiO₄, orthorhombisch, Kristallausschnitt

100 nm



Abb.54: Ba₂TiO₄, orthorhombisch, HREM

10 nm

Monoklines Ba_2TiO_4 liegt stets in den kleineren Kristalliten vor, welche häufig unregelmässig gewachsen sind, was auf ihre intensive Verzwillingung zurückgeführt werden kann.

Abb.55: Uebersichtsaufnahme eines monoklinen Ba_2TiO_4 - Kristallits. Der eingezeichnete Ausschnitt wurde für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie ausgewählt.

Abb.56: Beugung am oben gezeigten Kristalliten. Die Indizierung ist in der Beugung angegeben. Es handelt sich um die $[1-10]$ -Orientierung. Die Verzwillingung wird erst bei den äusseren Reflexen durch deren Verdoppelung sichtbar.

Abb.57: Hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme des oben eingerahmten Bereiches. Die Unregelmässigkeiten in der Struktur sind auf Verzwillingung zurückzuführen. Der eingerahmte Bereich wurde fotografisch nachvergrössert.

Abb.58: Dieser oben eingerahmte Bereich zeigt die gute Ordnung innerhalb der einzelnen Zwillings-Individuen. Die eingesetzte optische Beugung und die Bildsimulation weisen eine gute Uebereinstimmung mit der Gitterabbildung auf.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 39.2 nm

Defokus: 60 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"

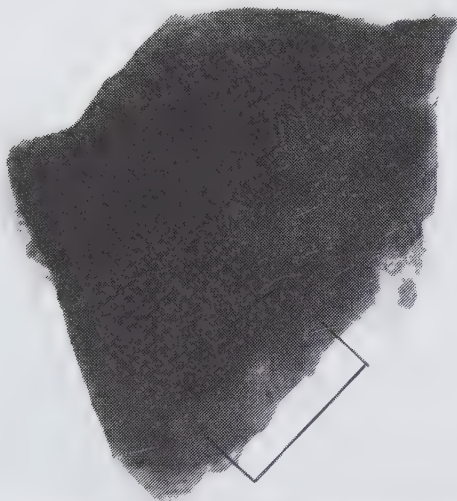


Abb.55: Ba_2TiO_4 , monoklin, Uebersicht

100 nm

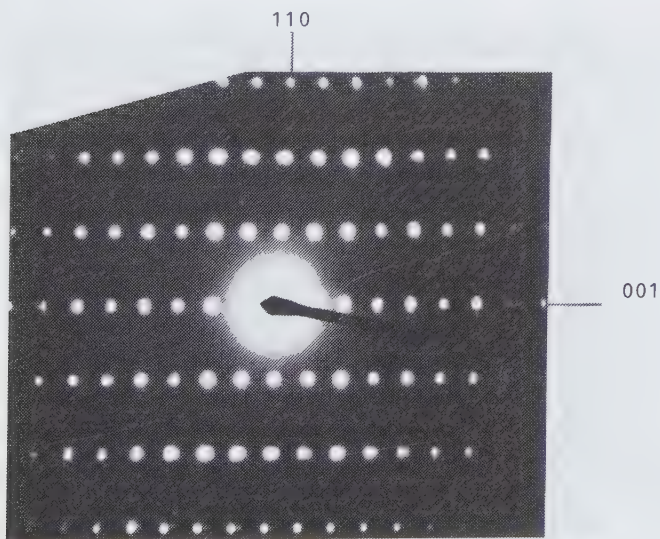


Abb.56: Ba_2TiO_4 , monoklin, SAED, $[1-10]$ -Orientierung

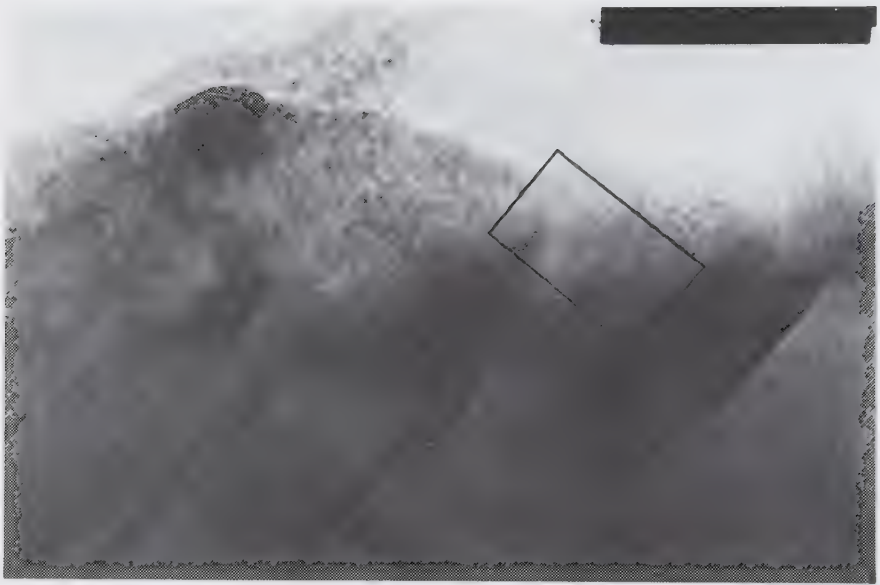


Abb.57: Ba₂TiO₄, monoklin, HREM

20 nm

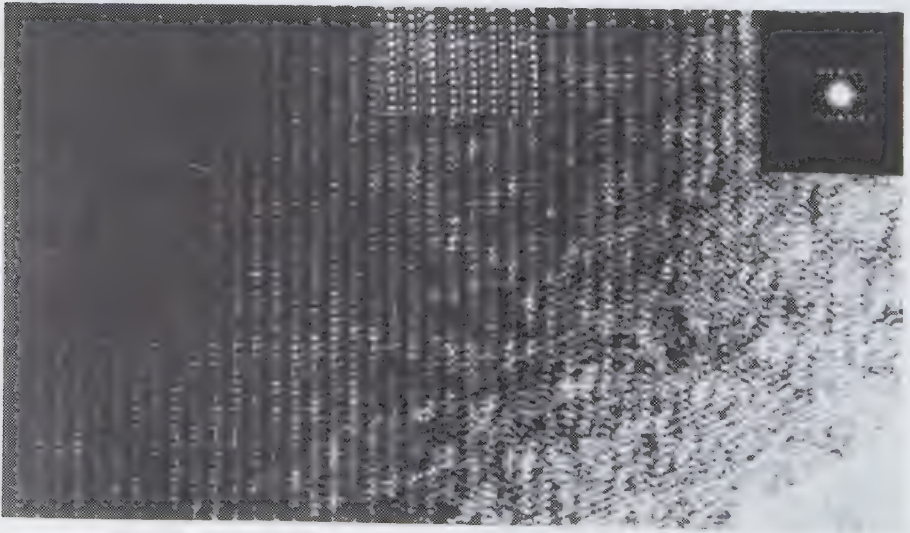


Abb.58: Ba₂TiO₄, monoklin, HREM, Ausschnitt

5 nm

HREM an $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$ aus der Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2

Aufgrund der Untersuchungen mit Röntgenbeugung, EELS und EDX können bisher Aussagen gemacht werden über die topotaktischen Orientierungsbeziehungen bei der Reaktion und die Verteilung von BaTiO_3 und BaCO_3 in vollständig mit CO_2 umgesetzten Ba_2TiO_4 - Kristalliten. Aus den Röntgenbeugungs-Experimenten ergeben sich die Topotaxiebeziehungen, und aus den EELS - und EDX - Untersuchungen die räumliche Verteilung. So entsteht BaCO_3 bei der Reaktion vor allem an den Kristallrändern, und BaTiO_3 bildet sich im Inneren der Kristallite. Dies bedeutet, dass die beiden Phasen räumlich deutlich voneinander getrennt entstehen. Da bei der Präparation für die Elektronenmikroskopie die Proben mittels Ultraschall stark dispergiert werden müssen, um genügend kleine, gut durchstrahlbare Kristallite zu erhalten, werden auch die Kristallithaufen des zweiphasigen Produktes auseinandergerissen. Darum können die beiden gebildeten Phasen in der HREM selten nebeneinander gefunden werden. Andererseits wird es so erst ermöglicht, auch die im Kristall-Innenen gebildeten Produkte abzubilden.

Die Phasen von BaTiO_3 und BaCO_3 liegen tatsächlich meist isoliert voneinander in jeweils grösseren Agglomeraten vor. Die Kristallite von BaCO_3 sind in der Regel relativ gross und gut geordnet, wogegen die Bereiche mit BaTiO_3 aus Agglomeraten sehr kleiner Kristallite bestehen.

Die erste ausgewählte Bildserie zeigt den seltenen Fall, wo BaTiO_3 und BaCO_3 nebeneinander vorliegen. Die Phasen sind deutlich voneinander abgegrenzt. Die in den Einkristall-Röntgenbeugungen ermittelte kristallographische Orientierung von BaTiO_3 in Bezug auf BaCO_3 wird bei der elektronenmikroskopischen Abbildung nicht festgestellt, da sie vermutlich bei der Probenpräparation zerstört wird.

Abb.59: Uebersichtsaufnahme einer Probenstelle mit Bezirken von BaTiO_3 und BaCO_3 . Die eingezeichneten Bereiche sind für die Beugung ausgewählt worden.

Abb.60: Beugung des gesamten Kristallitagglomerates. Die Ringbeugungen stammen von BaTiO_3 , während die starken, lokalisierten Beugungsreflexe BaCO_3 zugeordnet werden können.

Abb.61: Beugung von Bereich 1 zeigt ausschliesslich ein reines Ringdiagramm von BaTiO_3 und ist indiziert.

Abb.62: Beugungsdiagramm der Probenstelle 2, welches vor allem Reflexe von BaCO_3 zeigt. Daneben liegen auch Beugungsringe von BaTiO_3 vor, was bedeutet, dass an dieser Stelle gut geordnetes BaCO_3 neben stärker fehlgeordnetem BaTiO_3 vorliegt. Die Reflexe von BaCO_3 wurden in der Beugung in der Standardaufstellung Pnma indiziert und entsprechen der [-23-1] - Orientierung.

Abb.63: Hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Ausschnittes aus Abb.59. Die hier eingezeichneten Bereiche 1 und 2 wurden in der Abbildungen 64 und 65 fotografisch herausvergrößert.

Abb.64: Die hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme des in in Abb.63 eingezeichneten Bereiches 1 zeigt fein verteiltes BaTiO_3 (a) neben besser kristallisiertem BaCO_3 (b). BaTiO_3 weist teilweise Kristallite auf, die kleiner als 5 nm sind.

Daneben findet man grössere Kristallite von BaCO_3 (b). Der hier abgebildete Kristallit liegt in der [1-10] - Orientierung. Die eingesetzte Bildsimulation stimmt mit der Gitterabbildung überein.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 15.5 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"

Abb.65: Neben BaCO_3 in der [1-10]-Orientierung (vergl.Abb.64) befinden sich unter diesen Kristalliten auch einige in der [-23-1]-Orientierung (Bereich 2). Die dazugehörige Bildsimulation ist wieder zum Vergleich eingesetzt.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 44.6 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"

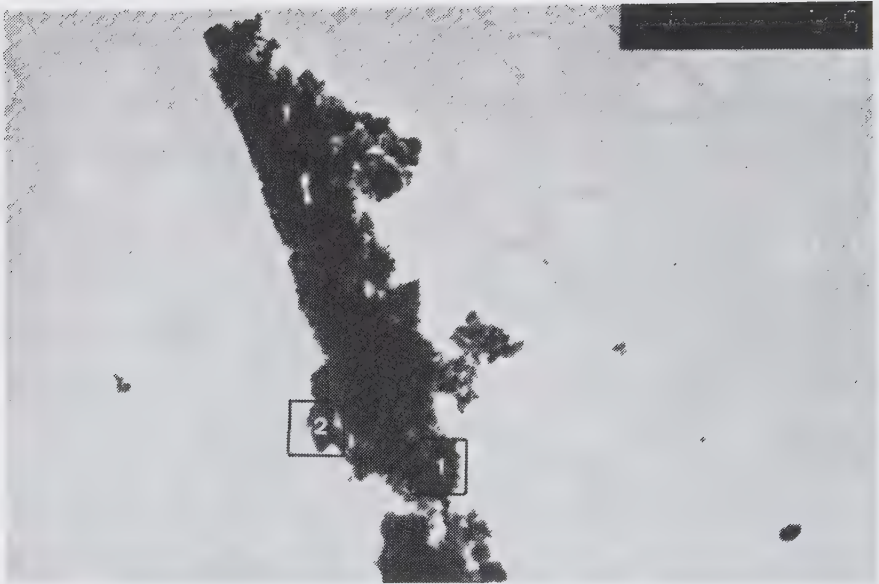


Abb.59: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, Uebersicht

500 nm

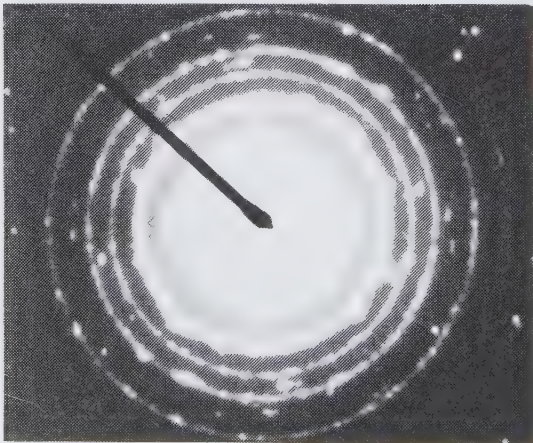


Abb.60: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, gesamter Bereich

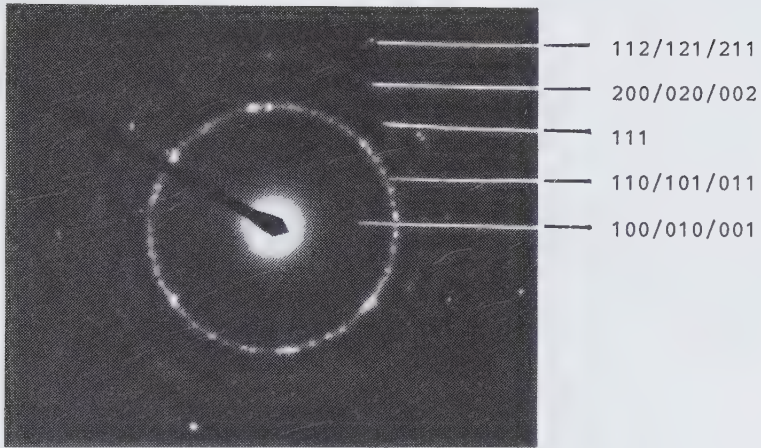


Abb.61: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, Bereich 1

10-2

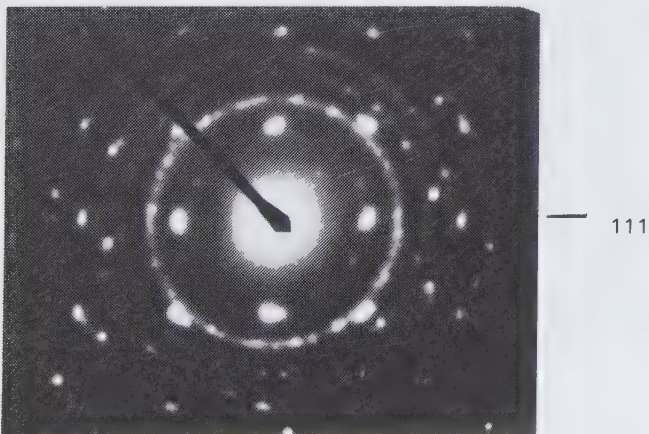


Abb.62: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, Bereich 2

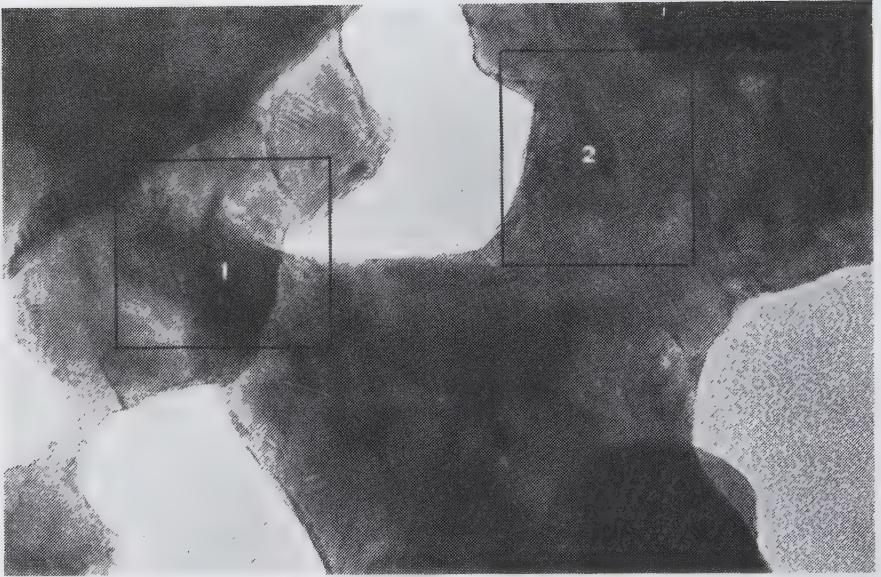


Abb.63: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM

20 nm

Die Bereiche 1 und 2 sind in Abb.64 bzw. 65 gezeigt

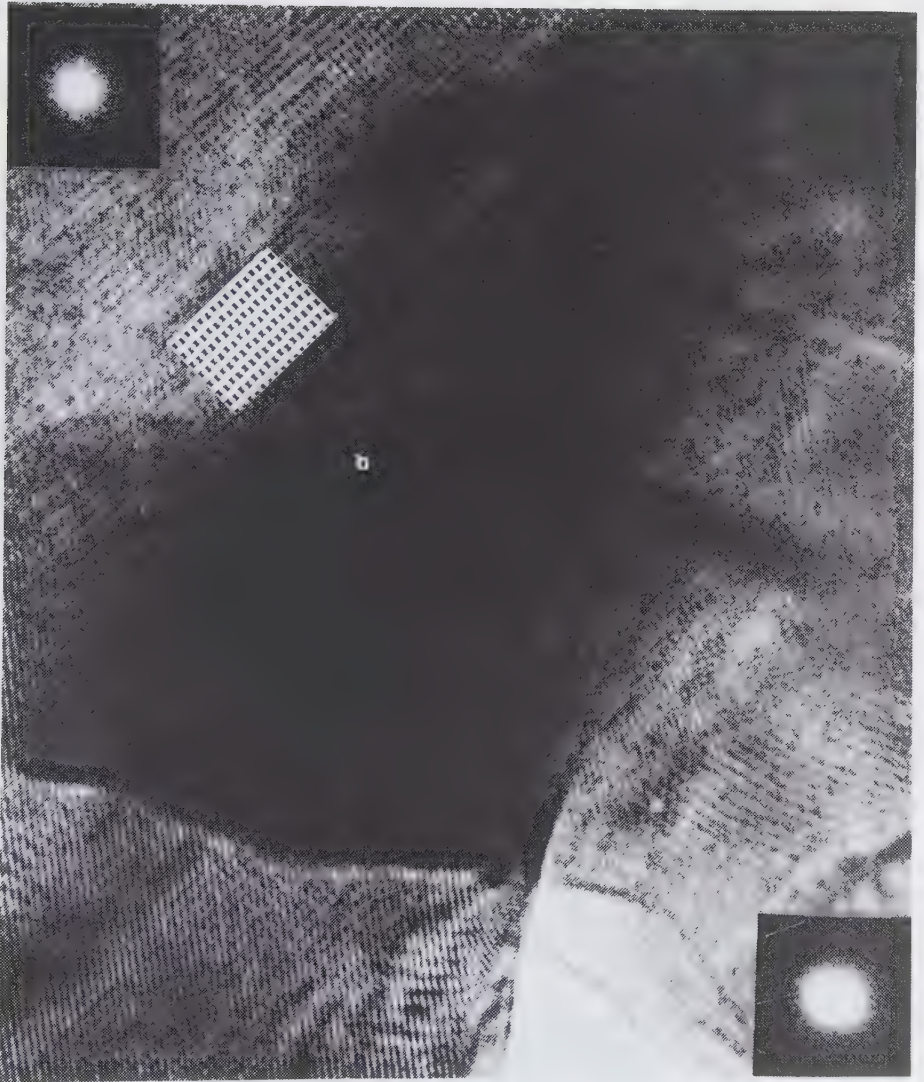


Abb.64: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich 1

5 nm



Abb.65: BaTiO₃+BaCO₃, HREM, Bereich 2

5 nm

Häufig wird jedoch in der Elektronenbeugung nur BaCO_3 gefunden. BaTiO_3 wird oft erst in den hochauflösungs-elektronen-mikroskopischen Abbildungen erkennbar. Die Morphologie der Kristallite oder Kristallagglomerate variiert dabei sehr stark. Es werden im wesentlichen Teilchen in einer der drei folgenden Formen gefunden:

1. "Federartige" Kristallite
2. Stäbchenförmige, zum Teil zusammengewachsene Kristallite
3. Feinteiliges BaCO_3 mit nur zum Teil geordneten Kristallbereichen.

1. "Federartige" Kristallite von BaCO_3

Solche Kristallite kommen recht häufig vor und scheinen teilweise auch aus einem gemeinsamen Ursprung herausgewachsen zu sein. Ihre diffusen Beugungsreflexe zeigen, dass sie eine gewisse Fehlordnung aufweisen.

Abb.66: Uebersichtsaufnahme eines solchen Kristalliten. Er ist aus feinen Nadeln aufgebaut, die nicht vollständig parallel zueinander angeordnet sind. Durch diese Fehlordnung ergeben sich die diffusen Reflexe in der Elektronenbeugung. Der eingerahmte Bereich wurde für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie verwendet.

Abb.67: SAED - Aufnahme des oben gezeigten Kristalliten, der aus reinem BaCO_3 in [1-10] - Orientierung aufgebaut ist.

Abb.68: Der in Abb.66 eingerahmte Bereich wurde für diese hochauflösungs-elektronenmikroskopische Aufnahme verwendet. Der eingezeichnete Bereich wurde fotografisch nachvergrößert.

Abb.69: Der Ausschnitt aus einem Kristalliten zeigt reines, geordnetes BaCO_3 in der [1-10] - Orientierung. Die dazugehörige optische Beugung und die Bildsimulation sind eingesetzt.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 15.5 nm

Defokus: 44 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"



Abb.66: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, Uebersicht

200 nm

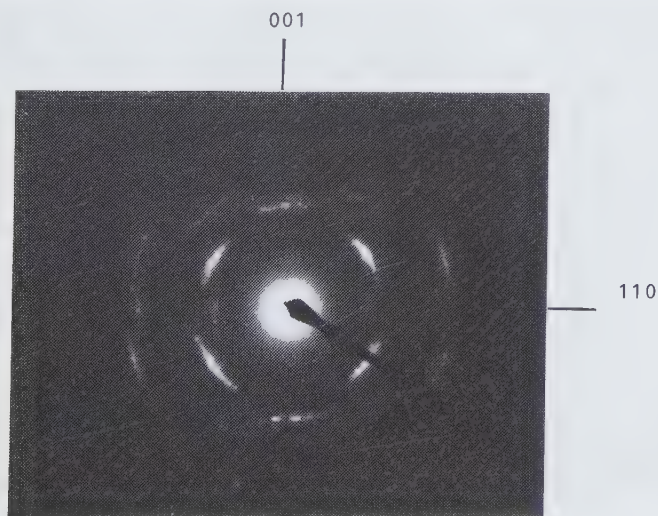


Abb.67: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, $[1-10]$ -Orientierung



Abb.68: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM

20 nm

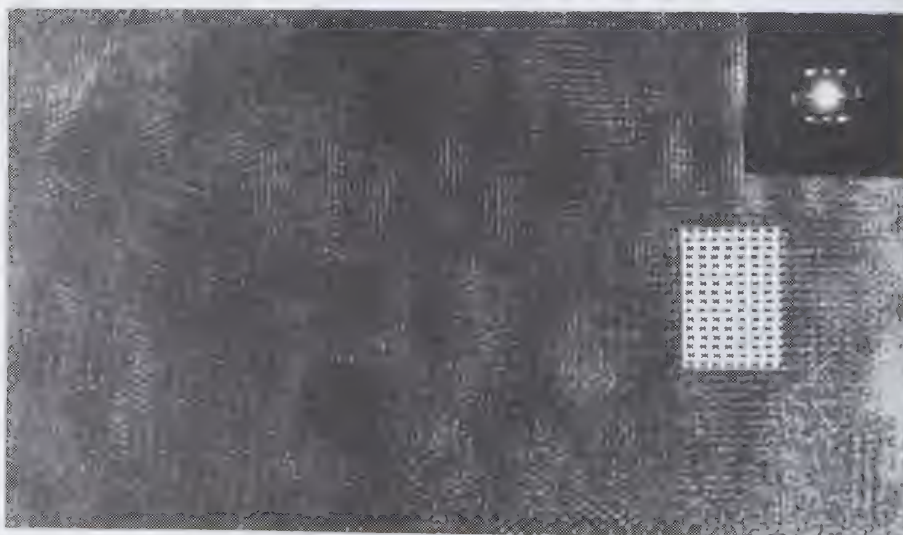


Abb.69: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Ausschnitt

5 nm

2. Stäbchenförmige Kristallite von BaCO_3

Die zweite Art der Morphologie von BaCO_3 ist in der nächsten Bildserie gezeigt. Hier sind die Kristallite in drei Richtungen dritartenartig gewachsen; die Elektronenbeugung zeigt jedoch keine Verzwillingung.

Abb.70: Uebersichtsaufnahme von BaCO_3 , welches in der zweiten Kristallform gewachsen ist. Der eingerahmte Bereich wurde für die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie verwendet.

Abb.71: Elektronenbeugung des oben gezeigten Kristalliten. Die Beugung zeigt wiederum die $[1-10]$ - Orientierung von BaCO_3 .

Abb.72: Der in dieser hochauflösungs-elektronenmikroskopischen Aufnahme eingerahmte Bereich wurde fotografisch nachvergrößert.

Abb.73: Die Vergrößerung des eingerahmten Bereiches zeigt gut geordnetes BaCO_3 in der $[1-10]$ - Orientierung (a).

Daneben wird am Kristallitrand schlecht geordnetes BaTiO_3 (b) in der $[100]$ - Orientierung gefunden.

Die optischen Beugungen der Bereiche (a) und (b) sind im Bild eingesetzt.

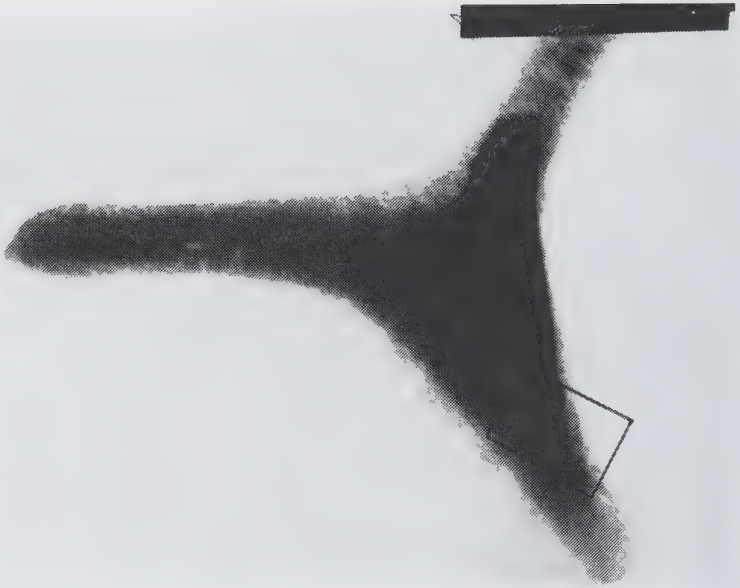


Abb.70: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, Uebersicht

100 nm

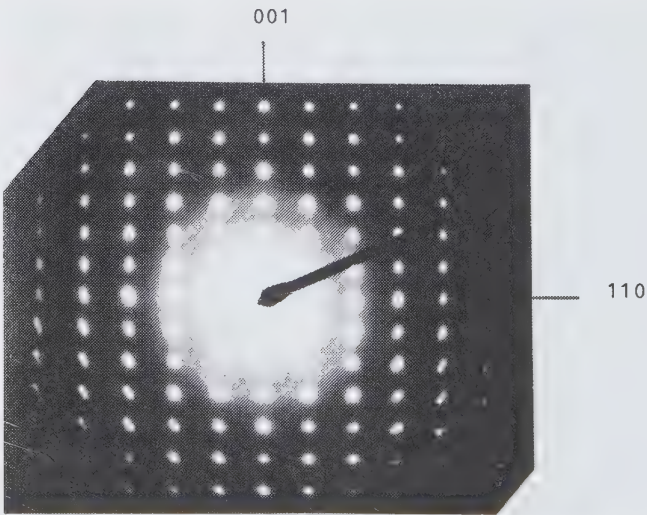


Abb.71: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, $[1-10]$ -Orientierung

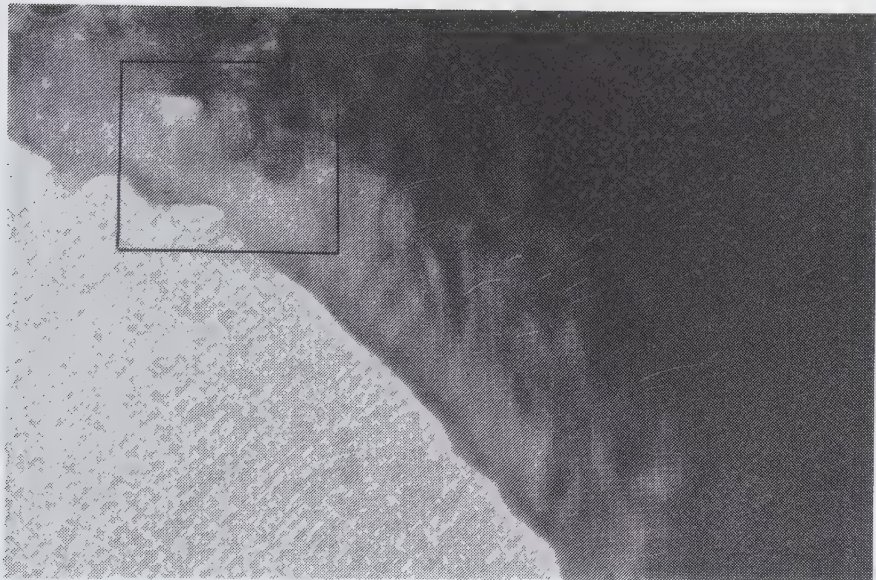


Abb. 72: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM

20 nm



Abb.73: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Ausschnitt

5 nm

3. Feinteiliges BaCO_3

Die dritte häufig vorkommende Form, bei welcher in der Beugung nur BaCO_3 gefunden werden kann, ist in der folgenden Bildserie gezeigt.

Abb.74: Die Uebersichtsaufnahme zeigt, dass diese Form aus zahlreichen kleinen Kristalliten (Durchmesser: 50 bis 500 nm) aufgebaut sind, welche keine einheitliche Morphologie aufweisen.

Abb.75: Die Ringbeugung dieses Kristallithaufens zeigt, dass die einzelnen Kristallite ungeordnet vorliegen.

Abb.76: Die zweite Beugung zeigt, dass auch geordnete Bereiche von BaCO_3 im Agglomerat vorkommen.

Abb.77: Der Ausschnitt aus diesem Kristallithaufen zeigt die unterschiedliche Grösse und Form der vorliegenden Kristallite. Die eingezeichneten Bereiche (a) und (b) wurden einzeln fotografisch herausvergrössert.

Abb.78: Bereich (a) zeigt einen relativ grossen, geordneten Bereich von BaCO_3 . Die Orientierung ist wiederum $[1-10]$. Die dazugehörige Bildsimulation ist eingesetzt.

Folgende Parameter wurden für die Bildsimulation verwendet:

Simulationsprobendicke: 25.9 nm

Defokus: 67 nm

Sphärische Aberrationskonstante C_s : 1.2 mm

Verwendete Strukturparameter: Vergl. Kapitel "Strukturelle Daten"

Abb.79: Die Vergrösserung des Bereiches (b) zeigt neben gut geordnetem BaCO_3 (1) auch BaTiO_3 (2), welches jedoch deutlich weniger geordnet ist. Die optischen Beugungen zu den Bereichen (1) und (2) sind eingesetzt.

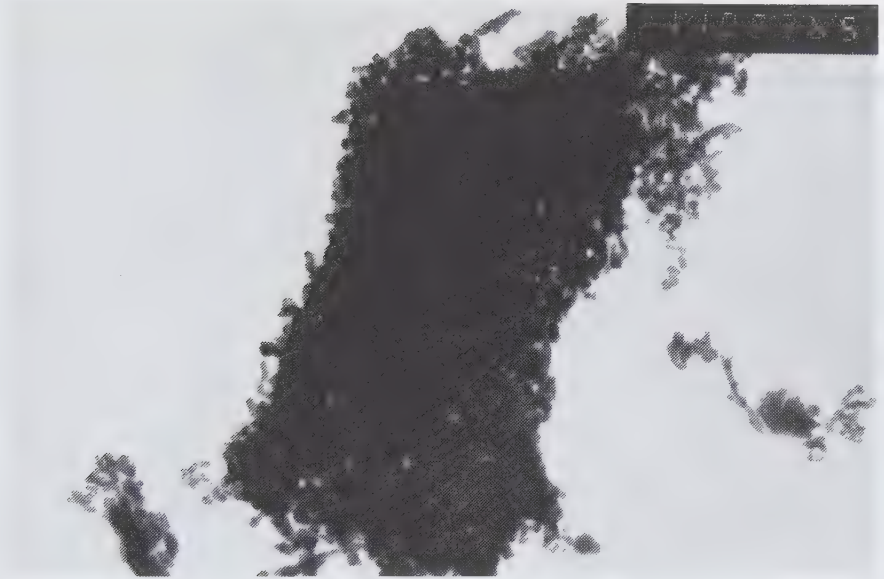


Abb.74: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, Uebersicht

500 nm

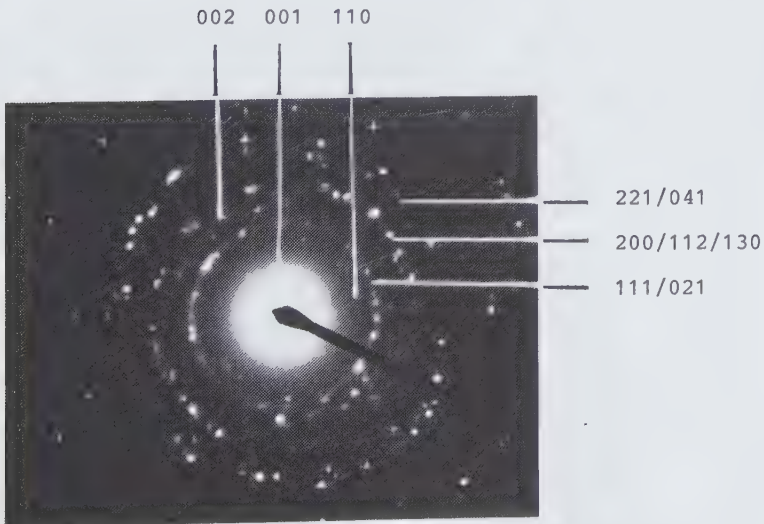


Abb.75: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, Gesamter Kristallhaufen

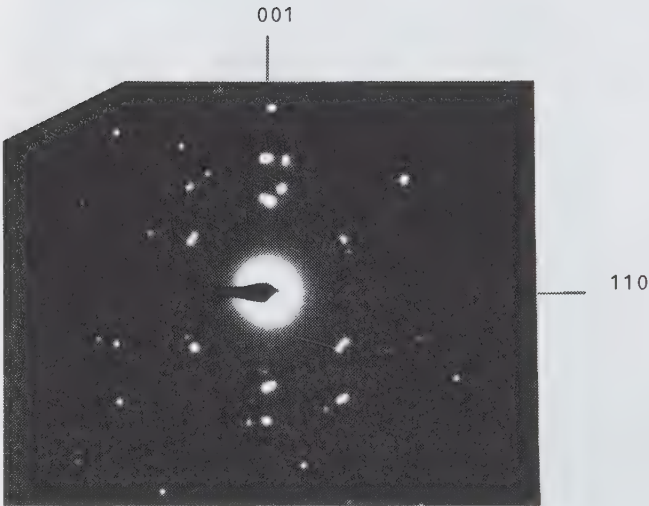


Abb.76: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, vorwiegend BaCO_3 , $[1-10]$ -Orientierung

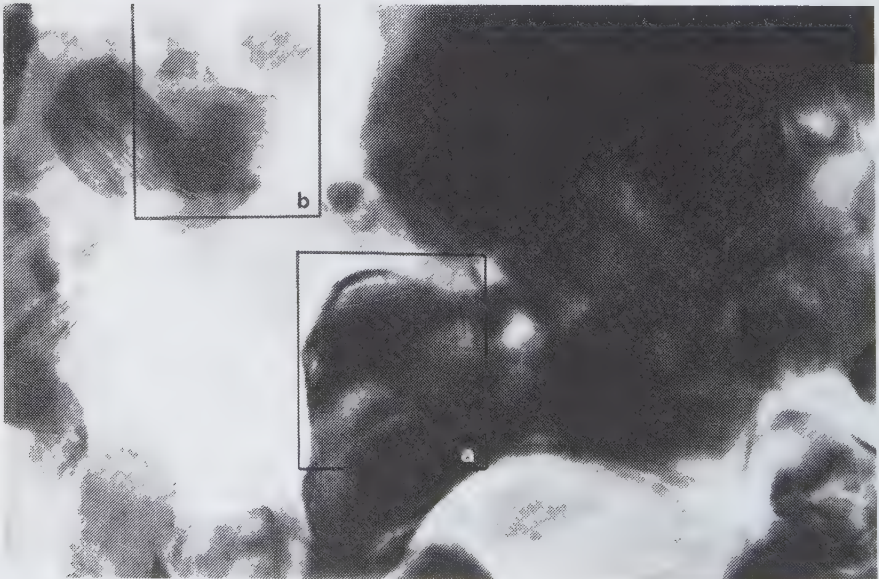


Abb.77: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM

20 nm



Abb.78: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich (a)

5 nm



Abb.79: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich (b)

5 nm

Zusammenfassung der Resultate

Ba_2TiO_4 kommt in zwei Modifikationen vor, von welchen die orthorhombische erst bei grösseren Kristalliten (ab ca. $1\text{ }\mu\text{m}$) beobachtet wird. Feinteiligeres Material gehört stets der monoklinen Form an. Beide Formen von Ba_2TiO_4 reagieren mit CO_2 topotaktisch zu BaTiO_3 und BaCO_3 .

Da die Mikromorphologie der Produkte (Verteilung, Lage, Verwachsungsgrad, Form und Grösse der einzelnen Phasen) stark vom Mechanismus einer Festkörperreaktion beeinflusst wird, ist für deren Aufklärung bei so feinteiligen Produkten, wie sie hier gefunden werden, eine eingehende Untersuchung auch mit HREM unumgänglich. So konnte erst mit Hilfe der HREM gefunden werden, dass BaTiO_3 sehr feinteilig (Partikelgrösse ca. $10 - 50\text{ nm}$) im Inneren der pseudomorph erhaltenen Kristallite entsteht, und BaCO_3 als grössere Nadeln an deren Peripherie aufwächst. Dadurch besteht nur ein geringer Kontakt der beiden Phasen an der Grenzfläche und grosse Bereiche bestehen aus einem einzigen Produkt. Durch die Reaktion wird das Sauerstoffteilgitter von Ba_2TiO_4 stark kontrahiert. Überschüssiges BaO diffundiert zur Kristalloberfläche, wo es mit CO_2 zu BaCO_3 reagiert, welches epitaktisch auf dem zurückbleibenden BaTiO_3 aufwächst.

Durch den Materialverlust im Inneren des Kristalliten entsteht dort BaTiO_3 in Form eines Agglomerates sehr kleiner Teilchen. Dieses zerfällt bei der elektronenmikroskopischen Präparation und die Einzelkristallite verlieren ihren Zusammenhalt und damit auch ihre gegenseitige Orientierung weitgehend. Die strukturelle Beziehung kann daher nur röntgenographisch ermittelt werden. Das langsam an der Oberfläche entstehende BaCO_3 wächst dagegen zum grössten Teil zu relativ grossen, gut geordneten Kristallnadeln aus.

Sowohl BaTiO_3 als auch BaCO_3 bilden von Anfang an nicht nur gut geordnete und orientierte Strukturen, sondern es entstehen daneben auch stärker fehlgeordnete Kristallite, welche in den Präzessions-Röntgenaufnahmen neben den diskreten Beugungspunkten als Ringbeugungen in Erscheinung treten. In der HREM werden daher auch bei BaCO_3 neben den gut kristallisierten Nadeln auch kleinere Stäbchen und abgerundete Partikel gefunden, welche weniger geordnet sind. Da BaCO_3 epitaktisch auf BaTiO_3 aufwächst, ist an den Wachstumsgrenzen immer auch relativ schlecht orientiertes BaTiO_3 vorhanden.

Die sich aus den vereinfachten Topotaxiebeziehungen ergebenden Transformationsmatrizen für die Bildung von BaTiO_3 bzw. BaCO_3 aus Ba_2TiO_4 sind hier noch einmal aufgeführt:

Transformationsmatrix für die Bildung von BaTiO_3 aus Ba_2TiO_4 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \begin{matrix} . \\ \\ \text{Ba}_2\text{TiO}_4 \end{matrix} \left| \begin{array}{ccc} 1/2 & -1/3 & -1/6 \\ -1/2 & -1/3 & -1/6 \\ 0 & 1/3 & -1/3 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \text{BaTiO}_3 \end{matrix} ,$$

Transformationsmatrix für die Bildung von BaCO_3 aus Ba_2TiO_4 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \begin{matrix} . \\ \\ \text{Ba}_2\text{TiO}_4 \end{matrix} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \text{BaCO}_3 \end{matrix}$$

und die Matrize für das epitaktische Aufwachsen von BaCO_3 auf BaTiO_3 :

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \begin{matrix} . \\ \\ \text{BaTiO}_3 \end{matrix} \left| \begin{array}{ccc} 1 & -1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \end{array} \right| = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \text{BaCO}_3 \end{matrix}$$

Da Ba_2TiO_4 und BaTiO_3 keine klar erkennbaren gemeinsamen Strukturelemente aufweisen, muss bei der Reaktion ein beträchtlicher Umbau des Ba_2TiO_4 - Gitters stattfinden. Dabei wird das Sauerstoffteilgitter stark kontrahiert. Da bei der topotaktisch ablaufenden Reaktion somit offenbar keine gemeinsamen Strukturelemente erhalten bleiben können, muss die Reaktion auf eine epitaktische Keimbildung auf inneren Grenzflächen des sich umwandelnden Ba_2TiO_4 -Gitters zurückgeführt werden.

Der dabei notwendige Umbau des Ba_2TiO_4 -Gitters zu demjenigen von BaTiO_3 kann modellmässig wie folgt gedeutet werden:

Aus den isolierten TiO_4 - Tetraedern im Ba_2TiO_4 bilden sich die eckenverknüpften TiO_6 - Oktaeder des BaTiO_3 , indem von jedem Tetraeder ein Sauerstoff entfernt wird. Diese Sauerstoffionen diffundieren gleichzeitig mit Ba^{2+} zur Kristalloberfläche.

Die Koordinationssphäre des Titans wird dann durch Ecken weiterer derartiger unvollständiger Tetraeder zum Oktaeder erweitert, wodurch das dreidimensionale Netzwerk von eckenverknüpften Oktaedern des BaTiO_3 entsteht.

Die sich bei der Bildung von BaTiO_3 und BaCO_3 ergebende mehrfache Verzwillingung kann wie folgt erklärt werden:

Aus einer Achse ($[100]$) des monoklinen Ba_2TiO_4 wird bei der Reaktion mit CO_2 eine Flächendiagonale ($[1-10]$) des BaTiO_3 und aus einer weiteren Achse des Ba_2TiO_4 ($[010]$) eine Raumdiagonale ($[-1-11]$). Da im kubischen (bzw. pseudo-kubischen) BaTiO_3 keine Raumrichtung eindeutig bevorzugt ist, ergibt sich die im Kapitel "Einkristall-Röntgenbeugung" beschriebene Verdrillung durch Drehungen um jeweils 90° um alle drei ursprünglichen Hauptachsen des Ba_2TiO_4 (bzw. um die Raum- und Flächendiagonalen des BaTiO_3). Diese Verdrillung des BaTiO_3 bedingt durch den epitaktischen Mechanismus des Aufwachsens von BaCO_3 auf BaTiO_3 auch eine entsprechende Verdrillung im BaCO_3 .

Vergleiche zwischen Teil 1 und Teil 2Unterschiede und Gemeinsamkeiten der behandelten Systeme

Beiden Reaktionen ist gemeinsam, dass aus einem einphasigen festen Edukt zwei gegenüber dem Edukt strukturorientierte feste Produktphasen entstehen. An beiden Reaktionen ist zudem eine Gasphase mitbeteiligt.

Die Unterschiede zwischen den Reaktionssystemen sind die folgenden:

CuCrO₄-Zersetzung

- Gasabgabe (O₂)
- Intensive Verwachsung der entstehenden Phasen
- Beide Phasen entstehen topotaktisch
- Das Sauerstoffteilgitter bleibt erhalten
- Kurze Diffusionswege
- Hohe Reaktionsgeschwindigkeit
- Weitere thermische Zersetzung zum wiederum einphasigen CuCrO₂ möglich
- Reversibilität der zweiten Reaktionsstufe

Reaktion von Ba₂TiO₄ mit CO₂

- Gasaufnahme (CO₂)
- Räumliche Trennung der entstehenden Phasen
- BaTiO₃ bildet sich topotaktisch aufgrund epitaktischer Keimbildung an inneren Gitterebenen, BaCO₃ wächst auf BaTiO₃ epitaktisch auf
- Das Sauerstoffteilgitter wird rekonstruiert
- Lange Diffusionswege
- Niedrige Reaktionsgeschwindigkeit
- BaTiO₃ + BaCO₃ bilden das Endprodukt der Reaktion mit CO₂
- Irreversible Reaktion

Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Reaktionen nach zwei deutlich unterschiedlichen Mechanismen ablaufen.

Aus der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, der gleichmässigen Verteilung der Produkte und den grossen zusammenhängenden Bereichen von CuCr_2O_4 kann geschlossen werden, dass die Zersetzungsreaktion von CuCrO_4 unter weitgehender Erhaltung des Sauerstoffgitters, in welchem nur die Kationen über kurze Distanzen diffundieren, abläuft. Aufgrund der regelmässigen Verteilung von CuO in der Gittermatrix von CuCr_2O_4 lässt sich schliessen, dass die Diffusion nach allen Richtungen gleichmässig verläuft (dreidimensionale Diffusion mit sphärischer Symmetrie). Da das Sauerstoffteilgitter bei der Bildung von CuCr_2O_4 in grossen zusammenhängenden Bereichen erhalten bleibt, und CuO sich darin in Form kleiner Einschlüsse bildet, kann daraus abgeleitet werden, dass Sauerstoff bevorzugt in der Umgebung des gebildeten CuO abgespalten wird, und das freiwerdende Chrom in das noch intakte CuCrO_4 - Gitter hineindiffundiert. Die dazu erforderlichen Koordinationsänderungen verlangen nur noch kleine Diffusionswege. Die Diffusion des in den CuO -Produktbereichen abgespaltenen Sauerstoffs an die Kristalloberfläche kann als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden.

Ausblick

Reaktionen an festen Stoffen sind häufig derart komplex, dass ohne genaue Kenntnis der Mikromorphologie der einzelnen Phasen kein Mechanismus ermittelt werden kann. Für deren Aufklärung müssen daher bei sehr feinteiligen, mehrphasigen Produkten die Untersuchungen mit herkömmlichen Methoden, wie Thermoanalyse, Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen, spektroskopische Methoden, EELS, EDX, Rasterelektronenmikroskopie usw., mit der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie kombiniert werden, da diese dafür die geeignetste Methode darstellt. Da die Produktphasen teilweise sehr kleine Domänen aufweisen können, welche sich mit Elektronen-, ja oft sogar mit optischer Beugung, nicht mehr eindeutig identifizieren lassen, ist eine Zuordnung der in den hochauflösenden Aufnahmen gefundenen Strukturabbildungen zu den einzelnen Phasen nur möglich, wenn sie mit computersimulierten Bilder verglichen werden können.

Um auch komplexe Reaktionen fester Stoffe mechanistisch verstehen zu können, dürfen nicht mehr nur einfache Modellsysteme mit HREM untersucht werden, sondern die bei deren Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse müssen auf komplexere und praxisnahe, mehrphasige Reaktionssysteme übertragen werden. Es darf dabei nicht nur von der einfachen Untersuchbarkeit im Elektronenmikroskop ausgegangen werden, sondern der elektronenmikroskopisch arbeitende Forscher sollte sich vermehrt vom Interesse an bestimmten Reaktionsverläufen leiten lassen und die Präparationsmethoden für die Elektronenmikroskopie den jeweiligen Fragestellungen so anpassen, dass die ablaufenden Reaktionen möglichst vollständig rekonstruiert werden

können.

Der Einsatz der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie ist demnach immer dort angebracht, wo bei herkömmlichen Methoden (Thermoanalytik, Röntgenbeugung, spektroskopische Methoden, usw.) solche Probleme bei der vollständigen Interpretation auftreten, welche durch die Kenntnis der Mikromorphologie (Grösse, Verteilung, Form und Art der einzelnen Phasen) gelöst werden könnten. Der gezielte Einsatz der HREM mit der Problemstellung angepasster Probenpräparation in der Festkörperchemie kann somit in Zukunft wesentlich zum Verständnis von Reaktionsverläufen beitragen, wobei besonders auch die sich zur Zeit in Entwicklung befindenden, sogenannten "Analytischen Elektronenmikroskope", einen wesentlichen Beitrag leisten können. Diese neue Gerätegeneration wird den kombinierten Einsatz von HREM, SAED, EDX, EELS und ev. auch STEM erlauben, wodurch gleichzeitig mehr Information von einzelnen, sehr feinteiligen Probenstellen erhalten werden kann, was die morphologische Abklärung von Reaktionsverläufen wesentlich erleichtern wird.

Abkürzungsverzeichnis

EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive Analysis of <u>X</u> -rays (Energiedispersive Röntgenstrahl-Spektroskopie)
EELS	<u>E</u> lectron <u>E</u> nergy <u>L</u> oss <u>S</u> pectroscopy (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie)
EM	<u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope (Elektronenmikroskop)
HREM	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope (Hochauflösungs-Elektronenmikroskop)
SAED	<u>S</u> electd <u>A</u> rea <u>E</u> lectron <u>D</u> iffraction (Feinbereichs-Elektronenbeugung)
STEM	<u>S</u> canning <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope (Raster-Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop)
TEM	<u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope (Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop)

Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abb.1: Aufbau des optischen Laser-Diffraktometers	23
Abb.2: Thermogravimetrische Zersetzungskurve von CuCrO_4 unter N_2	42
Abb.3: Thermogravimetrische Zersetzungskurve von CuCrO_4 unter O_2	44
Abb.4: Delafossitstruktur von CuCrO_2	45
Abb.5: Pulver-Röntgendiagramm von CuCrO_4 und dessen Zersetzungsprodukten	46
Abb.6: Pulver-Röntgendiagramm des Zwischenproduktes $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ und der reinen Substanzen CuO und CuCr_2O_4 zum Vergleich	47
Abb.7: Flächenindizierung eines CuCrO_4 - Kristalls	48
Abb.8 + 9: Einkristall-Röntgenaufnahmen des zweiphasigen Zersetzungsproduktes ($\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$), indiziert für CuCr_2O_4	
Abb.8: CuCr_2O_4 : Zonenachsen: $[101]/[131]/[1-31]$	49
Abb.9: Zonenachse: $[-201]$	49
Abb.10: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_4	51
Abb.11: Lagen der $(20-1)$ - Ebene von CuCr_2O_4 und der (310) - Ebene von CuCrO_4 zueinander	52
Abb.12 + 13: Einkristall-Röntgenaufnahmen, CuCrO_2	
Abb.12: $[001]$ - Orientierung	54
Abb.13: $[-110]$ und $[211]$ - Orientierungen	54

Abb.14: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_2 in Orientierung I	57
Abb.15: Topotaxiebeziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuCrO_2 in der hauptsächlich beobachteten Orientierung II	57
Abb.16: CuCrO_4 , Uebersichtsaufnahme	64
Abb.17: CuCrO_4 , SAED, [1-10] - Orientierung	64
Abb.18: CuCrO_4 , HREM	65
Abb.19: CuCrO_4 , HREM (Ausschnitt)	65
Abb.20: Im Elektronenstrahl anzersetztes CuCrO_4 , [1-10] - Orientierung, SAED	69
Abb.21: Anzersetztes CuCrO_4 , [1-10] - Orientierung, HREM	69
Abb.22: Im Elektronenstrahl anzersetztes CuCrO_4 , [310] - Orientierung, SAED	70
Abb.23 a: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, SAED	76
Abb.23 b,c: Beugungs-Simulationen: b) CuCr_2O_4 , [101] - Orientierung c) CuO , [01-1] - Orientierung	76
Abb.24: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, Uebersichtsaufnahme	77
Abb.25: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM	78
Abb.26: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM, Ausschnitt	79
Abb.27: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, HREM, Ausschnitt, optische Beugungen, Bildsimulationen	80
Abb.28: Relative Beziehung der Elementarzellen von CuCr_2O_4 und CuO	82
Abb.29: CuCrO_2 , Uebersichtsaufnahme	85
Abb.30: CuCrO_2 , SAED, [-111] - Orientierung	85

Abb.31: CuCrO_2 , HREM	86
Abb.32: CuCrO_2 , HREM, Ausschnitt	86
Abb.33: Schnitte durch die Struktur von CuCr_2O_4 in den [112], [1-12] und [001] - Orientierungen mit jeweils 0.1 nm ihrer Umgebung nach oben und unten	87
Abb.34: Stündlicher Reaktionsumsatz bei isothermen Bedin- gungen unter CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur	106
Abb.35: Pulver-Röntgenbeugung des Eduktes, Ba_2TiO_4 , und des Produktgemisches, $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$	109
Abb.36: Präzessions-Röntgenaufnahme, BaTiO_3 , [-1-11] - Orientierung und BaCO_3 , [001] - Orientierung	116
Abb.37: Präzessions-Röntgenaufnahme, BaTiO_3 , [112] - Orientierung und BaCO_3 , [010] - Orientierung	116
Abb.38: Simulierte Beugungen zu Abb.36 und Abb.37	
a: BaCO_3	117
b: BaTiO_3	118
Abb.39: EEL-Spektren von amorphem und Carbonat-Kohlenstoff	120
Abb.40a: EEL-Spektrum von BaTiO_3 als Standard	122
Abb.40b: EEL-Spektrum von BaCO_3 als Standard	123
Abb.41: EEL-Spektrum des zweiphasigen Reaktionsproduktes $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$	124
Abb.42: Uebersichtsaufnahme eines Kristallagglomerates von dispergiertem Reaktionsprodukt	125
Abb.43: EDX-Spektren von Barium- und Titan-Standards	128
Abb.44: EDX-Spektrum von BaCO_3	129
Abb.45: EDX-Spektrum von Ba_2TiO_4	130
Abb.46: EDX-Spektrum von BaTiO_3	131

Abb.47: Ungemörsertes Kristallitagglomerat von BaTiO_3 und BaCO_3 , wie es durch die Reaktion von Ba_2TiO_4 mit CO_2 entstanden ist	132
Abb.48: EDX an verschiedenen Probestellen des Kristallit- haufens aus Abb.47 (Probestellen 1-5)	134
Abb.49: EEL - Spektrum der Probenstellen 2 und 5	135
Abb.50a: Rückstreuелеlektronen-Aufnahme des Kristallit- haufens aus Abb.47	136
Abb.50b: TEM-Aufnahme des Kristallitagglomerates zum Vergleich	136
Abb.51: Ba_2TiO_4 , orthorhombisch, Uebersichtsaufnahme	143
Abb.52: Ba_2TiO_4 , SAED, orthorhombisch und monoklin, [001] - Orientierung	143
Abb.53: Ba_2TiO_4 , orthorhombisch, Kristallausschnitt	144
Abb.54: Ba_2TiO_4 , orthorhombisch, HREM	145
Abb.55: Ba_2TiO_4 , monoklin, Uebersichtsaufnahme	147
Abb.56: Ba_2TiO_4 , monoklin, SAED, [1-10] - Orientierung	147
Abb.57: Ba_2TiO_4 , monoklin, HREM	148
Abb.58: Ba_2TiO_4 , monoklin, HREM, Ausschnitt	148
Abb.59: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, Uebersichtsaufnahme	152
Abb.60: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, gesamter Bereich	152
Abb.61: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, Bereich 1	153
Abb.62: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, SAED, Bereich 2	153
Abb.63: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM	
Die Bereiche 1 und 2 sind in Abb.64 bzw.65 gezeigt	154
Abb.64: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich 1	155
Abb.65: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich 2	156

Abb.66: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, Uebersichtsaufnahme	159
Abb.67: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, SAED, [1-10] - Orientierung	159
Abb.68: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, HREM	160
Abb.69: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, HREM, Ausschnitt	160
Abb.70: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, Uebersichtsaufnahme	162
Abb.71: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, SAED, [1-10] - Orientierung	162
Abb.72: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, HREM	163
Abb.73: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Ausschnitt	164
Abb.74: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, Uebersichtsaufnahme	167
Abb.75: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, SAED, Gesamter Kristallhaufen	167
Abb.76: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, SAED, Bereich mit vorwiegend BaCO_3 , [1-10] - Orientierung	168
Abb.77: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, HREM	168
Abb.78: $\text{BaTiO}_3 + \underline{\text{BaCO}_3}$, HREM, Bereich (a)	169
Abb.79: $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$, HREM, Bereich (b)	170

Literaturverzeichnis

- 1 K.Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen (Springer Verlag, Berlin 1966, 2. Auflage)
- 2 H.Schmalzried, Solid State Reactions (Academic Press Inc., New York 1974)
- 3 V.V.Boldyrev, K.Meyer, Festkörperchemie (VEB, Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie, Leipzig 1973)
- 4 C.Tubandt, Hdb.exp.Physik, Bd.XII, 1.Teil (1932)
- 5 W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 44 (1885), 167
- 6 W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 46 (1886), 299
- 7 G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem.111 (1920), 78
- 8 G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem.160 (1927), 101
- 9 J.A.Hedvall, Chem.Rev. 15 (1934), 139
- 10 J.A.Hedvall, Z.angew.Chem.49 (1936), 875
- 11 J.A.Hedvall, Reaktivität fester Stoffe (Ambros Barth, Leipzig 1938)
- 12 J.A.Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie (Vieweg, Braunschweig 1943)
- 13 J.A.Hedvall, Solid State Chemistry (Elsevier, New York 1966)
- 14 W.Jander, Z.angew.Chem. 47 (1934), 235
- 15 W.Jander, Z.angew.Chem. 49 (1936), 879
- 16 J.Frenkel, Z.Phys.35 (1926), 652
- 17 C.Wagner, W.Schottky, Z.phys.Chem.B11 (1930), 163
- 18 C.Wagner, Z.phys.Chem., Bodenstein-Festband, (1931), 177
- 19 C.Wagner, Z.phys.Chem.B22 (1933), 181

- 20 C.Wagner, Z.phys.Chem.B21 (1933), 25
- 21 C.Wagner, Z.phys.Chem.B32 (1936), 447
- 22 C.Wagner, Z.anorg.allg.Chem.236 (1938), 320
- 23 W.Schottky, Z.phys.Chem.B29 (1935), 335
- 24 W.Schottky, Naturwiss. 26 (1938), 843
- 25 W.Schottky, Z.Phys.113 (1939), 367
- 26 W.Schottky, Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 45 (1939), 33
- 27 H.R.Oswald, J.R.Günter, Crystal Growth and Materials 1976,
(Ed. E.Kaldis & H.J.Scheel), Current Topics in Mat.Sci., Vol.2
(North Holland Publishing Company, Amsterdam 1977), 415
- 28 I.Bonev, Acta Cryst. A28 (1972), 508
- 29 R.Aasper, Dissertation, Universität Zürich, 1975
- 30 J.R.Günter, Habilitationsschrift, Universität Zürich, 1975
- 31 J.R.Günter, in: Proc. 9th Int.Symp.React. Solids, Cracow 1980,
Ed.: K.Dyrek (Elsevier, Amsterdam 1982), 685
- 32 J.R.Günter, H.R.Oswald, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 53
(1975), 249
- 33 A.Deschanvres, B.Raveau, Rev.Chim.Min. 5 (1968), 201
- 34 W.Feitknecht, H.Häni, V.Dvorak, in: Proc. 6th Int.Symp.
React.Solids, Schenectady 1968, Ed.: J.W.Mitchell et al.
(Wiley-Interscience, New York 1969), 237
- 35 J.Lima de Faria, Z.Krist. 119 (1963), 176
- 36 J.Lima de Faria, A.Lopes Vieira, Min.Mag.33 (1964), 1024
- 37 J.Lima de Faria, Acta Cryst. 23 (1967), 733

- 38 W.Feitknecht, H.R.Oswald,, U.Feitknecht-Steinmann,
Helv.Chim.Acta 43 (1960), 1947
- 39 R.Ammann, W.Feitknecht, R.Giovanoli, in: Microscopie
Electronique 1970, Ed.: P.Favard (Soc.Fr.Micr.Electr.,
Paris 1970) Vol.2, 467
- 40 H.R.Oswald, W.Feitknecht, in: Proc. 5th Int.Conf.Electron
Microscopy Philadelphia 1962, Ed.: S.S.Breese (Academic
Press, New York 1962), Vol.1, H-9
- 41 K.J.Gallagher, W.Feitknecht, U.Mannweiler, Nature 217
(1968), 1118
- 42 T.Takada, M.Kiyama, S.Shimizu, Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto
Univ.42 (1964), 505
- 43 M.Nakahira, J.Akimitsu, in: Proc.6th Int.Symp.React.Solids,
Schenectady 1968, Ed.: J.W.Mitchell et al.,(Wiley-Interscience,
New York 1969), 567
- 44 M.P.Borom, A.Pabst, in: Proc.6th Int.Symp.React.Solids,
Schenectady 1968, Ed.:J.W.Michell et al., (Wiley-Interscience,
New York 1969), 45
- 45 O.Marks, J.R.Günter, in: Proc.XIth Int.Cong.on Electron
Microscopy, Kyoto 1986, Ed.:T.Imura, S.Maruse, T.Suzuki, (The
Japanese Society of Electron Microscopy, Tokyo 1986),Vol.1,819
- 46 J.D.Bernal, A.L.Mackay, Tschermak's Min.Petr.Mitt.10 (1965),331
- 47 F.Vincent, M.Figlarz, J.Amiel, in: Proc. 6th Int.Symp.React.
Solids, Schenectady 1968, Ed.: J.W.Mitchell et al. (Wiley-
Interscience, New York 1969), 181
- 48 R.R.Balmbra, J.S.Clunie, J.F.Goodman, Nature 209 (1966), 1083

- 49 F.Freund, Ber.Dtsche.Keram.Ges. 52 (1975), 53
- 50 J.R.Günter, Dissertation, Universität Zürich, 1970
- 51 L.S.Dent-Glasser, F.P.Glasser, H.F.W.Taylor, Quart.Rev. 16 (1962), 343
- 52 H.R.Oswald, B.Brunner, in: Proc.5th Int.Symp.React.Solids München 1964, Ed.: G.M.Schwab (Elsevier Publ.Co., Amsterdam 1965), 382
- 53 H.R.Oswald, Habilitationsschrift, Universität Bern, 1965
- 54 W.Kleber, Kristall + Technik 2 (1967), 5
- 55 J.R.Günter, H.R.Oswald, J.appl.Cryst.3 (1970), 21
- 56 O.W.Flörke, N.Jb.Mineral.84 (1952), 189
- 57 V.Satava, J.Amer.Ceram.Soc. 57 (1974), 385
- 58 H.R.Oswald, J.R.Günter, E.Dubler, J.Solid State Chem.13 (1975), 330
- 59 R.Giovanoli, H.R.Oswald, W.Feitknecht, J.Microscopie 4 (1965), 711
- 60 O.Marks, Diplom-Arbeit, Universität Zürich, 1981
- 61 F.Watari, J.van Landuyt, P.Delavignette, S.Amelinckx, J.Solid State Chem.29 (1979), 137
- 62 F.Watari, P.Delavignette, S.Amelinckx, J.Solid State Chem.29 (1979), 417
- 63 F.Watari, P.Delavignette, J.van Landuyt, S.Amelinckx, J.Solid State Chem.48 (1983), 49
- 64 D.W.Susnitzky, C.B.Carter, J.Am.Ceram.Soc.69 (1986), C25
- 65 M.G.Kim, U.Dahmen, A.W.Seacy, J.Am.Ceram.Soc.70 (1987), 146

- 66 F.Delannay, *Applied Catalysis* 16 (1985), 135
- 67 J.V.Sanders, *J.Electron Micr.Technique* 3 (1986), 67
- 68 J.V.Sanders, in: *Catalysis Science and Technology*, Vol.7,
Ed.: J.R.Andersen, M.Boudart, (Springer-Verlag, Berlin 1985),
Chapter 2, 51
- 69 E.Ruska, in: *Proc. 8th Intern.Congr.Electron Microsc.*, Canberra
1974 (The Australian Academy of Science, Canberra 1974), 1
- 70 M.v.Ardenne, *Z.f.Physik* 109 (1938), 553
- 71 R.Giovanoli, *Chimia* 28 (1974), 132
- 72 J.R.Günter, *Chimia* 35 (1981), 429
- 73 P.Goodman (editor): *Fifty Years of Electron Diffraction*,
D.Reidel Publ.Co., Dordrecht 1981
- 74 B.E.P.Beeston, R.W.Horne, R.Markham, *Electron Diffraction
and Optical Diffraction Techniques*, Ed.: A.M.Glauert (North-
Holland Publishing Company, Amsterdam 1973)
- 75 L.Lafourcade, J.A.de Saja (editors), *Diffraction des Electrons*,
Ecole d'Eté de Valladolid, September 1973 (*Société Française de
Microscopie Electronique*, Paris Cedex 1975)
- 76 J.W.Menter, *4.Intern.Kongr.f.Elektronenmikr.*, Berlin 1958,
Verhandlungen, Bd.1, Ed.: G.Möllenstedt, H.Niehers, E.Ruska
(Springer Verlag, Berlin 1960), 527
- 77 J.W.Menter, *Proc.Roy.Soc.* A236 (1956), 119
- 78 H.Hashimoto, in: M.J.Whelan, *Proc.5th Eur.Conf.Electr.Micr.*,
Manchester 1972, Ed.: V.E.Cosslett (*The Institute of Physics*,
London/Bristol 1972), 430

- 79 H.Hashimoto, A.Kumao, K.Hino, H.Yotsumoto, A.Ono, Jap.J.Appl. Phys.10 (1971), 1115
- 80 H.Hashimoto, A.Kumao, K.Hino, H.Endoh, H.Yotsumoto, A.Ono, J.Electr.Microscopy 22 (1973), 123
- 81 H.Hashimoto, K.Tanaka, E.Yoda, J.Electron Microsc.6 (1958),8
- 82 H.Dexpert, G.Schiffmaker, P.Caro, J.Solid State Chem. 15 (1975), 301
- 83 A.Maas, in: Proc. 8th Intern.Congr.Electron Microsc., Canberra 1974, Ed.: J.V.Sanders, D.J.Goodchild (The Australian Academy of Science, Canberra 1974), 524
- 84 B.Miya, F.Hoshino, I.Iwasa, J.Catal., 5 (1966), 401
- 85 H.Adkins, R.Connor, J.Am.Chem.Soc.53 (1931), 1091
- 86 A.Beauger, J.C.Mutin, J.C.Niepcce, J.of Mat.Science 18 (1983), 3041 (1.Teil) und 3543 (2.Teil)
- 87 J.F.Murray, Cer.Bull.37 (1958), 476
- 88 H.R.Oswald, A.Reller, Thermochim.Acta 95 (1985), 311
- 89 H.R.Oswald, Thermal Analysis, Proc. 6th ICTA, Bayreuth 1980, Vol.1, ed.: H.G.Wiedemann (Birkhäuser, Basel 1980), 1
- 90 H.R.Oswald, E.Dubler, Reviews on Analytical Chemistry, ed.: W.Fresenius (Akademiai Kiado, Budapest 1977), 153
- 91 M.Maciejewski, A.Reller, Thermochimica Acta 110 (1987), 145
- 92 M.Maciejewski, Habilitation Thesis, Warsaw University of Technology, 1987
- 93 M.Arnold, G.Veress, J.Paulik, F.Paulik, Thermochimica Acta 52 (1982), 67

- 94 P.D.Garn, J.Thermal Anal.13 (1978), 581
- 95 M.Maciejewski, Thermochimica Acta 113 (1987), 287
- 96 M.Maciejewski, R.Rudnicki, Thermochimica Acta 113 (1987), 305
- 97 J.C.H.Spence: Experimental High-Resolution Electron
Microscopy, ed.: C.E.H.Bawn, H.Fröhlich, P.B.Hirsch, N.F.Mott
(Clarendon Press, Oxford 1981), 275
- 98 H.Bethge, J.Heydenreich, Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik (Springer Verlag, Berlin 1982)
- 99 K.W.Andrews, D.J.Dyson, S.R.Keown, Interpretation of Electron
Diffraction Patterns (Plenum Press, New York 1971)
- 100 P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley, M.J.Whelan,
Electron Microscopy of Thin Crystals (Butterworth Scientific
Publications, London 1965)
- 101 M.J.Carr, W.F.Chambers, J.Microscopy 134 (1983), 55
- 102 P.A.Stadelmann, Ultramicroscopy 21 (1987) 131
- 103 J.M.Cowley, A.F.Moodie, Acta Cryst.12 (1959), 353
- 104 J.M.Cowley, A.F.Moodie, Acta Cryst.12 (1959), 360
- 105 P.G.Self, M.A.O'Keefe, P.R.Buseck, A.E.C.Spargo,
Ultramicroscopy 11 (1983), 35
- 106 A.J.F.Metherel, in: Diffraction of Electrons by Perfect
Crystals, Electron Microscopy in Material Science, 3rd Course
of Intern.School of Electron Microscopy, Ettore Majorana 1973,
ed.: U.Valdrè, E.Ruedl (ECSA, EEC, EAEC, Brüssel/Luxemburg
1976), Vol.2, 397
- 107 L.Walter-Lévi et M.Goreaud, Bull.Soc.Chim.France 3,
(1973), 830

- 108 S.P.Tonner, W.S.Wainwright, D.L.Trimm, N.W.Cant, *Applied Catalysis* 11 (1984) 93
- 109 H.Charcosset, P.Turlier, Y.Trambouze, *J.Chim.Phys.*61 (1964), 1249
- 110 K.C.Vlach, Y.-Z.Yon, Y.A.Chang, *Thermochim.Acta* 103 (1986), 361
- 111 E.G.Derouane, Z.Gabelica, R.Hubin, *Thermochim.Acta* 14 (1976), 315, 327
- 112 J.Arsène, M.Lenglet, A.Erb, P.Granger, *Rev.de Chim.Min.*15 (1978), 318
- 113 Z.Gabelica, E.G.Derouane, R.Hubin, *J.Therm.Anal.*18 (1980), 315
- 114 K.Brandt, *Ark.Kemi Min.Geol.*17A, No.6 (1943), 1
- 115 N.Seferiadis, Dissertation, Universität Zürich, 1986
- 116 P.Courty, C.Marcilly, in: *General Synthesis Methods for Mixed Oxide Catalysts, Preparation of Catalysts I*, ed.: B.Delmon et al., *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.1*, (Elsevier, Amsterdam 1976), 119
- 117 I.Schulz, I.Ebert, J.Scheve, *Z.Anorg.Allg.Chem.*346 (1966), 66
- 118 G.Wrobel, P.Walter, J.P.Beaufils, *Compt.Rend.Acad.Sci. Paris* 283 (1976), 335
- 119 H.Adkins, E.E.Burgoyne, H.J.Schneider, *J.Am.Chem.Soc.*72 (1950), 2626
- 120 N.E.Konyukhova, I.I.Kalinichenko, A.I.Purtov, *Russ.J.Inorg.Chem.*17 (1972), 935

- 121 J.D.Stroupe, J.Am.Chem.Soc.71 (1949), 569
- 122 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd.
60 (Kupfer), Teil B, Lieferung 3 (1965), 1215
- 123 E.C.Rachwoskii, G.K.Boreskov, Kin.Kat.11 (1970), 1249
- 124 H.Charcosset, P.Turlier, Y.Trambouze, J.Chim.Phys.9 (1964),
1249
- 125 C.F.Aissi, M.Daage, G.Wrobel, M.Guelton, J.P.Bonnelle,
Appl.Catal.3 (1982), 187
- 126 A.Imura, Y.Inoue, J.Yasumori, Bull.Chem.Soc.Jpn.56 (1983),
2203
- 127 S.P.Tonner, M.S.Wainwright, D.L.Trimm, N.W.Cant, Appl.Catal.11
(1984), 93
- 128 H.Ohtsuka, K.Aomura, N.Tomita, K.Hashimoto, O.Takada, Hokkaido
Daigaku Kogakubu Iho 41 (1966), 199
- 129 N.Seferiadis, H.R.Oswald, Acta Cryst.C34 (1987), 10
- 130 K.Brandt, Ark.Kemi Mineral Geol.17A (1943), 1
- 131 F.Bertaut, C.Délorme, Comp.rend.238 (1951), 504
- 132 E.Prince, Acta Cryst.10 (1957), 554
- 133 J.D.Dunitz, L.E.Orgel, J.Phys.Chem.Solids 3 (1957), 20
- 134 S.Asbrink, L.J.Norrby, Acta Cryst.B26 (1970), 8
- 135 G.Tunnell, E.Posniak, C.J.Ksanda, Z.Kristallogr.90 (1935),
120
- 136 W.Dannhauser, P.A.Vaughan, J.Am.Chem.Soc.77 (1955), 896
- 137 J.Schulze, Z.anorg.Ch.10 (1895) 148
- 138 K.Leschewsky, K.Kothe, Z.anorg.Ch.240 (1939) 62
- 139 H.A.Doyal, O.W.Brown, J.phys.Chem.36 (1932) 1549

- 140 P.E.Pelletier, L.Clutier, P.E.Gagnon, Canad.J.Res.B16
(1938), 37
- 141 Y.Oka, Bl.Tokyo Univ. Engg.8 (1939) 411
- 142 L.N.Vanquelin, Ann.Chim.70 (1809) 70
- 143 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd.
60 (Kupfer), Teil B, Lieferung 3 (1965) 1221
- 144 Handbook of Chemistry and Physics, ed.: R.C.Weast, M.J.Astle
(CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 60th edition,
1979/1980), D-197
- 145 G.Kainz, H.Horwatitsch, Z.anal.Ch. 177 (1960) 344
- 146 L.Wöhler, P.Wöhler, Z.phys.Chem. 62 (1908), 440
- 147 G.M.Zhabrova, S.Z.Roginsky, E.A.Fokina, C.r.Acad.URSS, 52
(1946) 313
- 148 J.Persoz, Ann.Chim.Phys. 25 (1849), 257
- 149 J.C.W.Frazer, L.Heard, J.phys.Chem. 42 (1938) 855
- 150 M.Gröger, Z.anorg.Chem. 58 (1908) 412
- 151 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd.
60 (Kupfer), Teil B, Lieferung 3 (1965) 1218
- 152 K.Fischbeck, E.Einecke, Z.anorg.Ch. 167 (1927), 21
- 153 R.Schenck, H.Keuth, Z.Elektroch. 46 (1940), 298
- 154 M.Gröger, Z.anorg.Ch. 76 (1912), 30
- 155 I.Rabes, R.Schenck, Z.Elektroch.52 (1948), 37
- 156 O.Krause, W.Thiel, Ber.dtsch.keram.Ges. 15 (1934), 101
- 157 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd.60
(Kupfer), Teil B, Lieferung 3 (1965) 1217

- 158 Strukturberichte 1 (1913-1928), 272
- 159 JCPDS Powder Diffraction File, publ. International Centre
for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, USA,
 CuCrO_4 : 34-507, CuCr_2O_4 : 34-424, CuO : 5-661,
 CuCrO_2 : 26-1113
- 160 H.Möck, H.R.Beer, L.Beck, PULIN, Private Mitteilung
- 161 N.F.M.Henry, H.Lipson, W.A.Wooster, The Intensity of X-Ray
Diffraction Photographs (Macmillan & Co Ltd, London 1961),
217
- 162 T.Yamaguchi, S.H.Cho, H.Nagai, H.Kuno, in: Proc.8th Intern.
Congr.Reactivity of Solids Goetheborg, 1976, Ed: J.Wood,
O.Lindqvist, C.Helgesson, N.-G.Vannerberg (Plenum Press, New
York 1977), 701
- 163 J.Maier, G.Schwizgebel, H.J.Hagemann, J.Solid State Chem.
58 (1985), 1
- 164 E.Tillmanns, W.Hofmeister, W.Baur, J.Solid State Chem.58
(1985), 14
- 165 J.A.Bland, Acta Cryst.14 (1961), 875
- 166 K.K.Wu, I.D.Brown, Acta Cryst.B29 (1973), 2009
- 167 J.R.Günter, G.B.Jameson, Acta Cryst.C40 (1984), 207
- 168 Strukturberichte 2 (1928-1932), 86
- 169 Structure Reports 33a (1968), 367
- 170 Structure Reports 38a 1972), 330
- 171 Structure Reports 15 (1951), 198
- 172 Structure Reports 16 (1952), 248
- 173 Structure Reports 17 (1953), 432

- 174 H.T.Evans, R.A.Hunter, Phys.Rev.83 (1951), 15
- 175 R.Speiser, H.L.Johnston, J.Amer.Chem.Soc.73 (1951), 2934
- 176 H.T.Evans, Rev.Sci.Instrum.24 (1953), 156
- 177 G.C.Danielson, R.E.Rundle, Bull.Amer.Phys.Soc.24/3, 13
- 178 P.W.Forsbergh Jr, Bull.Amer.Phys.Soc.24 (1949), 27
- 179 W.Känzig, R.Meier, Helv.Phys.Acta 22 (1949), 585
- 180 H.J.Wellard, P.Vousdes, Nature 163 (1949), 637
- 181 R.G.Rhodes, Acta Cryst.2 (1949), 417
- 182 H.D.Megaw, D.Helen, Proc.Roy.Soc.A189 (1947), 261
- 183 H.F.Kay, Acta Cryst.1 (1948), 229
- 184 Strukturberichte 1 (1913-1928), 292
- 185 Structure Reports 37a (1971), 280
- 186 J.J.Ritter, R.S.Roth, J.E.Blendel, J.Am.Ceram.Soc.69/2
(1986), 155
- 187 Y.H.Hu, M.P.Harmer, D.M.Smyth, J.Am.Ceram.Soc.68/7 (1985),
372
- 188 G.Tomandl, A.Stiegelschmitt, cfi/Ber.Dtsch.Keram.Ges.(2/1985),
73
- 189 A.S.Shaikh, R.W.Vest, J.Am.Ceram.Soc.69/9 (1986), 689
- 190 P.P.Phule, S.Raghavan, S.H.Risbud, J.Am.Ceram.Soc.70 (1987),
C-108
- 191 S.S.Flaschen, J.Am.Chem.Soc.77 (1955), 6194
- 192 K.S.Mazdiyasni, R.T.Dolloff, J.S.Smith II., J.Am.Ceram.Soc.52
(1969), 523
- 193 H.R.Beer, Dissertation, Universität Zürich, 1982

- 194 J.Sestak, J.Thermal Anal., 16 (1979), 503
- 195 J.Sestak, G.Berggren, Thermochim.Acta, 3 (1971), 1
- 196 M.G.B.Drew, D.F.Lewis, R.A.Walton, Chem.Comm. (1969), 326
- 197 K.Cheng, B.M.Foxman, J.Am.Chem.Soc., 99 (1977), 8102
- 198 P.Sykes: Reaktionsaufklärung, (Verlag Chemie, Weinheim 1973)
- 199 D.A.Young: Decomposition of Solids (Pergamon Press, Oxford 1969)
- 200 J.H.Sharp, G.W.Brindley, B.N.Nahari Achar, J.Am.Ceram.Soc., 49 (1966), 379
- 201 JCPDS Powder Diffraction File, publ. International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, USA,
 Ba_2TiO_4 : 35-813, BaTiO_3 : 5-626, BaCO_3 : 5-378,
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 21-72 und 21-73
- 202 L.Reimer, G.Pfefferkorn, Raster-Elektronenmikroskopie, 2.Auflage (Springer Verlag, Berlin 1977)
- 203 L.Reimer, Scanning Electron Microscopy (Springer Verlag, Berlin 1985)
- 204 L.Reimer, Transmission Electron Microscopy (Springer Verlag, Berlin 1984)
- 205 D.B.Wittry, R.P.Ferrier, V.E.Cosslett, J.Phys. D2 (1969), 1767
- 206 C.Colliex, B.Jouffrey, Phil.Mag.25 (1972), 491
- 207 M.Isaacson, D.Johnson, Ultramicroscopy 1 (1975), 33
- 208 M.Isaacson, J.Chem.Phys.56 (1972), 1803 und 1813
- 209 R.D.Leapman, V.E.Cosslett, Phil.Mag.33 (1976), 1

- 210 R.F.Egerton, in: Quantitative Electron Microscopy, Vol.25,
ed.: J.N.Chapman, A.J.Craven (SSUSP Edinburgh University,
Physics Department, 1983), 273
- 211 C.Coliex, in: Advances in Optical and Electron Microscopy, 9,
Ed.: R.Barer, V.E.Cosslett (Academic Press, New York 1984), 65
- 212 D.C.Joy, R.F.Egerton, D.M.Maher, in: Scanning Electron
Microscopy (1979), Ed. O.Johari (AMF O'Hare, IL, 1979), 817
- 213 R.F.Egerton, in: Scanning Electron Microscopy (1984),
Vol.2, Ed. O.Johari (AMF O'Hare, IL, 1984), 505
- 214 F.Hofer, P.Golob, Ultramicroscopy 21 (1987), 379
- 215 G.Cliff, G.W.Lorimer, J.Microscopy 103 (1975), 203
- 216 G.W.Lorimer, in: Quantitative Electron Microscopy, Vol.25,
ed.: J.N.Chapman, A.J.Craven (SSUSP Edinburgh University,
Physics Department, 1983), 305
- 217 K.F.J.Heinrich, in: The Electron Microprobe, ed.:
T.D.McKinley, K.F.J.Heinrich, D.B.Wittry (J.Wiley & Sons
Inc., New York, London, Sidney 1966), 296
- 218 J.J.McCarthy, F.H.Schamber, in: Energy Dispersive X-ray
Spectrometry, ed.: K.F.J.Heinrich, D.E.Newbury,
R.L.Myklebust, C.E.Fiori (Publ. U.S.Dept.of Commerce / NBS,
Washington D.C. 1981), 273
- 219 F.Hofer, Ultramicroscopy 21 (1987), 63
- 220 F.Hofer, J.Microscopy 145 (1987), 225

Lebenslauf

Als Bürger von Darmstadt (D) wurde ich, Olaf Rüdiger Marks, am 20. Mai 1956 in Hünfeld (D) geboren. Ende 1980 wurde mir das Schweizer Bürgerrecht mit Heimatgemeinde Zug zuerkannt.

Vom Frühjahr 1967 bis Herbst 1968 besuchte ich das Realgymnasium in Basel. Nach dem Umzug nach Zug trat ich in die Kantonschule Zug im Herbst 1968 ein, wo ich auch im Frühjahr 1974 die Matura Typus B erwarb.

Im Herbst 1974 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit dem Hauptfach Chemie und erwarb 1981 das Diplom als Naturwissenschaftler. Im Sommer gleichen Jahres wurde ich Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich und begann die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Prof.Dr.J.R.Günter.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika von Frau Prof.Dr.V.Meyer und der Herren Dozenten J.H.Ammeter, H.Arend, F.W.Arndt, E.Batschelet, R.Berganzi, Ph.Christen, D.L.Cocke, E.Dubler, A.Dreiding, R.Eggli, M.Egli, C.H.Eugster, H.Fischer, K.Girgis, R.Grauer, J.R.Günter, K.Hanselmann, W.Heinzelmann, M.Hesse, W.Hopff, R.Humbel, K.Kägi, H.Labhard, R.Leutert, K.de Lorenzo, W.Ludwig, W.M.Meier, H.R.Oswald, W.Petter, W.v.Philipsborn, A.Portmann, A.Reller, D.N.Roscoe, A.Salzer, M.Schanne, H.Schmid, H.Streuli, B.Thueler, F.Tomamichel, S.Veprek, M.Viscontini, D.J.Vonderschmitt, G.Wagnière, F.Waldner, H.Werner, A.Wytenbach.

